

대한민국 특허청
KOREAN INTELLECTUAL
PROPERTY OFFICE

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원번호 : 10-2002-0045542
Application Number

출원년월일 : 2002년 08월 01일
Date of Application AUG 01, 2002

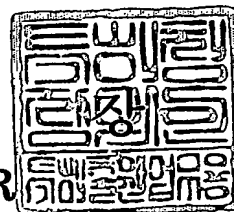
출원인 : 김홍두
Applicant(s) KIM, HONGDOO



2003 년 02 월 20 일

특허청

COMMISSIONER



PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

BEST AVAILABLE COPY

【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2002.08.01
【발명의 명칭】	계면활성제형 고분자 겔 및 이를 이용한 이온성 또는 수용성 물질의 용해 및 분리 방법
【발명의 영문명칭】	A SURFACTANT TYPE POLYMER GEL AND A METHOD FOR SOLUBILIZATION AND SEPARATION OF IONIC OR WATER-SOLUBLE MATERIAL USING SAME
【출원인】	
【성명】	김홍두
【출원인코드】	4-2002-025611-4
【대리인】	
【성명】	위정호
【대리인코드】	9-1999-000368-8
【포괄위임등록번호】	2002-053368-7
【대리인】	
【성명】	장성구
【대리인코드】	9-1998-000514-8
【포괄위임등록번호】	2002-053366-2
【발명자】	
【성명】	김홍두
【출원인코드】	4-2002-025611-4
【발명자】	
【성명의 국문표기】	안은덕
【성명의 영문표기】	AHN, Eunduck
【주민등록번호】	760729-2002113
【우편번호】	136-083
【주소】	서울특별시 성북구 보문동3가 225-82
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이주영
【성명의 영문표기】	LEE, Joo Young

【주민등록번호】	740915-1048211
【우편번호】	121-252
【주소】	서울특별시 마포구 성산2동 165-8 태양빌라 101호
【국적】	KR
【심사청구】	청구
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 위정호 (인) 대리인 장성구 (인)
【수수료】	
【기본출원료】	20 면 29,000 원
【가산출원료】	40 면 40,000 원
【우선권주장료】	0 건 0 원
【심사청구료】	27 항 973,000 원
【합계】	1,042,000 원
【감면사유】	개인 (70%감면)
【감면후 수수료】	312,600 원
【첨부서류】	1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】**【요약】**

본 발명은 임계 미셀 농도(critical micelle concentration) 이상에서 형성되는 미셀 구조를 내부에 보유한 계면활성제형 다공성 고분자 겔에 관한 것으로, 이온성 계면활성제와 중합가능한 반응기를 갖는 화합물을 중합시켜 제조된 본 발명의 미셀 구조를 갖는 고분자 겔은, 다량의 분자를 고분자 겔 내부로 용해화(solubilization)할 수 있고, 고체상에서 계면활성제 성질을 가지므로 용매를 변경시킴에 따라 흡수된 물질을 쉽고 간단하게 배출할 수 있어 종래의 계면활성제에 비해 분리 및 재생이 유리하다.

【대표도】

도 1

【명세서】

【발명의 명칭】

계면활성제형 고분자 겔 및 이를 이용한 이온성 또는 수용성 물질의 용해 및 분리 방법 {A SURFACTANT TYPE POLYMER GEL AND A METHOD FOR SOLUBILIZATION AND SEPARATION OF IONIC OR WATER-SOLUBLE MATERIAL USING SAME}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 양이온 형태의 계면활성제와 음이온 작용기를 가진 비닐계 단량체가 결합되어 미셀 구조를 이루는 단량체 및 이를 중합하여 제조된 본 발명에 따른 유기 고분자 겔의 구조를 개략적으로 나타낸 도이고;

도 2는 본 발명에 따른 유기 고분자 겔의 개략적인 중합 반응 순서도이고;

도 3a 및 도 3b는 본 발명에 따른 실시예 2 및 5에서 각각 제조된 PDTAM 고분자 겔 및 PCTAM 고분자 겔이 이온성 염료 수용액에서 각각 상기 이온성 염료를 흡수한 사진이고;

도 4, 도 5 및 도 6은 제조 2-1, 비교예 1 및 비교예 2에서 각각 제조된 계면활성제의 메틸오렌지 수용액에서의 시간의 경과에 따른 UV-VIS 스펙트럼을 나타낸 도이고;

도 7 및 도 8은 본 발명에 따른 실시예 1 및 실시예 4에서 각각 제조된 유기 고분자 겔의 메틸오렌지 수용액에서의 UV-VIS 스펙트럼을 각각 나타낸 도이고;

도 9 및 도 10은 본 발명에 따른 실시예 2 및 실시예 5에서 각각 제조된 유기 고분자 겔의 메틸오렌지 수용액에서의 UV-VIS 스펙트럼을 각각 나타낸 도이고;

도 11 및 도 12는 본 발명에 따른 실시예 3 및 실시예 6에서 각각 제조된 유기 고분자 겔의 메틸오렌지 수용액에서의 UV-VIS 스펙트럼을 각각 나타낸 도이고;

도 13은 본 발명의 고분자 겔 PDTAA, PDTAM 및 PDTAV의 계면활성제 단량체별 염료 흡착 특성을 비교하기 위한 메틸오렌지 수용액에서의 UV-VIS 스펙트럼을 나타낸 도이고;

도 14는 본 발명의 고분자 겔 PCTAA, PCTAM 및 PCTAV의 계면활성제 단량체별 염료 흡착 특성을 비교하기 위한 메틸오렌지 수용액에서의 UV-VIS 스펙트럼을 나타낸 도이고;

도 15 내지 도 18은 본 발명에 따른 실시예 5 및 실시예 11 내지 13에서 각각 제조된 유기 고분자 겔의 메틸오렌지 용액에서의 시간의 경과에 따른 UV-VIS 스펙트럼을 비교한 도이고;

도 19에는 본 발명에 따른 실시예 5 및 실시예 11 내지 13에서 각각 제조된 유기 고분자 겔의 가교제의 종류별로 시간에 따른 용액의 UV-VIS 스펙트럼을 비교한 도이고;

도 20은 본 발명에 따른 실시예 5 및 실시예 7 내지 10에서 각각 제조된 유기 고분자 겔의 가교제의 농도에 따른 용액의 UV-VIS 스펙트럼을 비교한 도이고;

도 21 내지 도 24는 본 발명에 따른 실시예 2 및 5에서 각각 수득된 고분자 겔 PDTAM 및 PCTAM의 메틸레드, 메틸그린, 페놀레드, 로다민 B 수용액에서의 UV-VIS 스펙트럼을 각각 비교한 도이고;

도 25는 본 발명에 따른 실시예 14에서 합성된 무기 고분자 겔의 메틸오렌지 수용액에서의 UV-VIS 스펙트럼을 나타낸 도이고;

도 26a 내지 도 26d는 각각 본 발명에 따른 실시예 14에서 합성된 무기 고분자 겔의 메틸오렌지 수용액에서 흡수된 메틸오렌지 성분을 탈착시키는 일련의 과정을 시간의 경과에 따라 각각 나타낸 사진이고;

도 27은 본 발명에 따른 실시예 14에서 합성된 무기 고분자 겔의 메틸오렌지 수용액에서 메틸오렌지가 흡착된 무기 고분자 겔을 필터용지를 이용하여 분리하는 과정을 반복함에 따라 남은 여액을 각각 나타낸 사진이다.

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<17> 본 발명은 계면활성제 및 이와 중합가능한 반응기를 갖는 화합물을 이용하여 중합 또는 축중합 반응시켜 얻은 미셀 구조를 지닌 고분자 겔 및 이를 이용하여 이온성 또는 수용성 물질이 포함된 용액으로부터 상기 물질을 고분자 겔 내부로 용해시키고, 이를 분리하는 방법에 관한 것이다.

<18> 계면활성제는 물질의 계면에 흡착되어 전체 계(system)의 에너지를 낮추고 계면의 상호작용을 변화시키는 특성을 갖는 물질을 말한다. 계면활성제의 화학적 구조는 일반적으로 친수성의 머리 부분과 소수성의 꼬리 부분으로 이루어지며, 친수성의 머리 부분은 극성(polar) 또는 이온성으로서 수용액과 친화성을 가지며, 꼬리 부분은 주로 탄화수소의 사슬(chain)로서 기름과 친화성을 가지므로 수용액 내에서 물과는 거의 상호작용을 하지 않는다.

<19> 통상의 계면활성제는 수용액내에서 분자 형태로 존재하지만, 용액내 계면활성제의 농도가 증가함에 따라 표면장력의 저하가 이루어지고, 더 이상 표면장력의 저하가 일어나기 어려워지면 계면활성제의 소수성기 상호간의 회합이 발생하여 소수성 기는 내부로, 그리고 친수성 기는 물과 닿을 수 있도록 외부로 향하는 구조를 가지는 응집체인 미셀(micelle)이 형성된다. 이와 같이, 미셀을 형성하게 되는 계면활성제 용액의 농도를 임계 미셀 농도(critical micelle concentration, CMC)라고 한다. 이러한 임계 미셀 농도를 전후로 하여 계면활성제 용액의 계면장력, 표면장력, 전기전도도, 세정 능력, 점도 등의 물리적 성질이 급격히 변화한다. 예를 들면, 계면활성제 용액 내에서 용해되지 않는 제3의 물질을 임계 미셀 농도 이상에서는 미셀 내부에 용해시킬 수 있는 성질을 갖게 되며 이를 용해화(solubilization)라고 한다. 이러한 현상은, 예를 들어 세척 작용에서 기름과 같은 때를 제거하는 계면활성제의 용해능을 이용하는 것이다.

<20> 상술한 바와 같이, 계면활성제 수용액 내에서의 미셀의 형상은 소수성의 탄화수소 사슬이 내부에 위치하고 친수성의 머리 부분이 외부에 위치한 구형의 구조를 가지며, 이와 달리, 계면활성제 오일 용액 내에서는 친수성과 소수성 부분의 위치가 바뀌어 역미셀(reverse micelle) 형상을 나타낸다. 한편, 계면활성제의 농도가 CMC 보다 훨씬 큰 경우에는 미셀의 형상이 구형보다는 실린더형이나 평행한 층상의 라멜라(lamella) 구조를 갖게 된다.

<21> 일반적으로 물질의 흡착에 사용되는 가장 보편적인 물질로서 활성탄이나 실리카 겔이 있다. 이는 주로 물리적 흡착현상을 이용한 것으로 보통 1회 사용을 목적으로 사용되어, 예를 들면, 실리카 겔의 경우, 일부 재생하여 사용되고 있지만 많은 비용과 노력

이 수반되며, 활성탄의 경우에는 흡착 능력이 너무 강해서 흡착된 물질을 탈착시키기가 매우 어렵다.

<22> 최근 클라인(Steven R. Kline)은 구조가 변형되기 쉬운 실린더형 계면활성제를 이용하여 중합 가능한 상대 이온(counter ion)을 가진 계면활성제인 세틸트리메틸암모늄 4-비닐벤조에이트(cetyltrimethylammonium 4-vinylbenzoate; CTVB)가 수용액에서의 구조 및 이의 중합체 구조가 온도의 변화에도 안정한 구조를 유지할 수 있음을 중성자 소각 산란(small angle neutron scattering: SANS) 실험을 통해 확인한 바 있다(Langmuir, 1999, 15, pp2726-2732). 이러한 결과로부터, 계면활성제의 미셀구조는 사용된 반대 이온의 종류에 관계없이 그 형태를 유지함을 알 수 있다. 그러나, 상기 CTVB로부터 중합된 고분자는, 사용되는 용매에 따라 용해도가 달라지는 성질로 인해, 예를 들면, 메틸알콜과 같은 용매에서는 용해되고 반면에 수용액에서는 석출되는 성질이 있으므로, 고체상을 항상 유지하지는 못하는 단점을 가진다. 한편, 계면활성제의 미셀 구조를 이용하여 다공성 무기 물질을 합성한 경우도 알려져 있다. 예를 들어, 미국 특허 제5,220,101호에는 세틸트리메틸암모늄히드록시드와 SiO_2 그리고 NaAlO_2 를 축합 반응시킨 후 550°C 에서 하소(calcination)시키는 것을 포함하는, 다공성 무기 결정성 물질의 합성법이 개시되어 있으며, 합성된 상기 다공성 물질을 무기 계열의 표면 개질제인 클로로트리메틸실란 등을 이용하여 표면 개질시킴으로써 물/헥산과 같은 혼합 물질에서 헥산에 대한 선택적 흡착성이 있음을 보고하였다. 그러나, 이 과정에서 상기 다공성 물질의 표면 개질에 의한 표면에서의 선택적 흡착은 계면활성제의 성질을 이용한 것이 아니며, 상기 계면활성제는 상기 다공성 물질에 다공성을 제공하는 역할로만 사용되었음을 알 수 있다.

<23> 본 발명자들은 이온성 또는 수용성 물질을 효과적으로 흡수할 수 있는 안정한 구조의 고흡수성 고분자를 합성하기 위한 연구를 지속한 결과, 계면활성제의 기본 구조에 중합 가능한 유기 단량체를 상대 이온으로 가지는 신규의 계면활성제를 합성하고 이로부터 가교제를 이용하여 중합시킨 유기 고분자 겔과, 유기 단량체 대신 축합 가능한 무기 단량체를 이용한 무기 고분자 겔을 발명하기에 이른 것이다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<24> 이에 따라, 본 발명의 목적은 이온성 또는 수용성 물질을 쉽게 흡수하고 또한 용매를 달리함에 따라 이러한 이온성 또는 수용성 물질을 쉽게 방출할 수 있는, 계면활성제형 다공성 골격 구조를 가지는 유기 및 무기 고분자 겔을 제공하는데 있다.

【발명의 구성 및 작용】

<25> 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명에서는 이온성 계면활성제와, 상기 계면활성제의 상대 이온을 가지며 중합가능한 반응기를 갖는 유기 화합물을 반응시켜 얻은 단량체를 상기 계면활성제의 임계 미셀 농도 이상에서 가교제의 존재하에서 중합시켜 제조된, 미셀 구조의 유기 고분자 겔을 제공한다.

<26> 본 발명은 또한 계면활성제 및 이와 축합반응이 가능한 반응기를 갖는 무기 화합물을 상기 계면활성제의 임계 미셀 농도 이상에서 축중합 반응시켜 제조된 무기 고분자 겔을 제공한다.

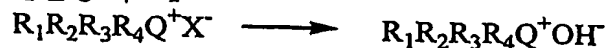
<27> 이하 본 발명을 도면을 참조하여 상세히 설명한다.

<28> 본 발명의 고분자 겔은 계면활성제의 친수성기에 정전기적 작용기를 갖는 단량체 화합물이 결합되어 미셀 구조를 이루는 단량체가 가교제와 함께 중합에 의해 서로 연결되거나, 또는 축합 반응이 가능한 무기 화합물 의해 연결된 골격 구조를 이루며 그 내부에 계면활성제의 미셀이 존재하는 형태의 유기 또는 무기 고분자 겔의 형태이다. 상기 고분자 겔은, 겔의 형태이므로 측정할 수 없을 정도로 분자량이 크고, 직경은 상기 계면활성제의 2배 정도의 크기를 가지며, 3차원적으로 연결된 구조를 가진다.

<29> 도 1은 양이온 형태의 계면활성제와 음이온 작용기를 가진 비닐계 단량체가 결합되어 미셀 구조를 이루는 단량체 및 이를 중합한 그림을 나타낸 것으로서, 편의상 가교제의 모습은 생략되어 있다. 상기 계면활성제로서 양이온 및/또는 음이온 계면활성제가 모두 사용될 수 있으며, 이에 따라, 음이온 계면활성제의 경우에도 도 1에 도시된 구조에서, 다만 계면활성제의 친수성기에 음이온이 존재하고, 이와 결합된 단량체가 양이온 작용기를 갖는 것으로 표현될 수 있다.

<30> 본 발명에 따른 유기 고분자 겔에 사용되는 계면활성제형 단량체를 제조하기 위한 하나의 구체예로서, 하기 반응식 1에 기재된 바와 같이, 양이온 계면활성제와 음이온 작용기를 갖는 중합 가능한 화합물을 반응시킴으로써, 양이온 계면활성제 능력을 가진 중합 가능한 단량체가 수득된다:

<31> 【반응식 1】



<32> 상기 식에서,

<33> $R_1R_2R_3R_4Q^+X^-$ 는 양이온 계면활성제를 의미하며, X^- 는 할로젠 음이온 또는 에틸설페이트 음이온이고, Q는 질소 또는 인이며, R_1, R_2, R_3 및 R_4 중 하나는 C_{7-40} 의 알킬 또는 아릴이고, 나머지는 수소, C_{1-5} 의 알킬 또는 이들의 조합이고, R_5 는 중합 가능한 작용기를 갖는 C_{2-50} 의 알킬 또는 아릴 또는 이의 조합 또는 산소 및/또는 질소를 포함한 이의 조합이다.

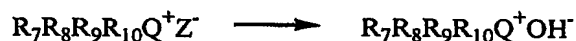
<34> 예를 들어, 양이온성 계면활성제인 암모늄계 계면활성제를 메탄올과 같은 알코올에 용해시키고 이온 교환시킴으로써 개질된 수산화 암모늄 염은 염기로 작용하고, 상기 암모늄계 계면활성제의 친수성기에 있는 염기와 산성 작용기를 갖는 중합 가능한 화합물을 반응시켜 염을 형성함에 따라, 중합 가능하고 계면활성을 가지는 단량체를 수득할 수 있다.

<35> 상기 음이온성 작용기를 갖는 중합 가능한 화합물에서, 음이온성 작용기(Y^-)로는, 예를 들어 $-COO^-$, $-SO_3^-$, $-OSO_3^{-2}$, $-PO_3^{-2}$ 등이 있다.

<36> 상기 양이온 계면활성제 능력을 가진 중합 가능한 단량체의 구체적인 예로는, 알킬트리메틸암모늄 (메타)아크릴레이트, 알킬트리메틸암모늄 비닐아세테이트, 알킬트리메틸암모늄 비닐벤조에이트, 알킬트리메틸암모늄 비닐포스포네이트, 알킬트리메틸암모늄 비닐설포네이트, 알킬트리메틸암모늄 비닐벤젠설포네이트, 알킬트리에틸암모늄 (메타)아크릴레이트, 알킬트리에틸암모늄 비닐아세테이트, 알킬트리에틸암모늄 비닐벤조에이트, 알킬트리에틸암모늄 비닐포스포네이트, 알킬트리에틸암모늄 비닐설포네이트, 알킬트리에틸암모늄 비닐벤젠설포네이트 등이 있으며, 상기 알킬은 C_{7-40} 의 알킬이 바람직하며, 더욱 바람직하기로는 C_{10-16} 의 알킬이다.

<37> 본 발명에 따른 유기 고분자 겔에 사용되는 계면활성제형 단량체를 제조하기 위한 다른 하나의 구체예로서, 하기 반응식 2에 기재된 바와 같이, 음이온 계면활성제와 양이온 반응기를 갖는 중합 가능한 화합물을 반응시킴으로써, 음이온 계면활성제 능력을 가진 중합 가능한 단량체가 수득된다:

<38> 【반응식 2】



<39> 상기 식에서,

<40> $R_6Y^-M^+$ 는 음이온 계면활성제를 의미하며, R_6 는 C_{7-40} 의 알킬기, 아릴기 또는 이의 조합이고, M 은 알칼리 또는 알칼리 토금속이고, X 및 Z 는 각각 할로젠 원소이고, R_7, R_8, R_9, R_{10} 중 하나는 중합 가능한 반응기를 갖는 C_{2-50} 의 알킬 또는 아릴 또는 이의 조합 또는 산소 및/또는 질소를 포함한 이의 조합이며, 나머지는 수소 또는 C_{1-5} 의 알킬 또는 이들의 조합이다.

<41> 상기 음이온 계면활성제 능력을 가진 중합 가능한 단량체의 구체적인 예로는, 비닐피리디늄 알킬카르복실레이트, 비닐피리디늄 알킬벤조에이트, 비닐피리디늄 알킬설포네이트, 비닐피리디늄 벤젠설포네이트, 비닐피리디늄 알킬포스포네이트, 알릴트리메틸암모늄 알킬카르복실레이트, 알릴트리에틸암모늄 알킬카르복실레이트, 알릴트리메틸암모늄 알킬설포네이트, 알릴트리에틸암모늄 알킬설포네이트, 알릴트리메틸암모늄 알킬포스포네이트, 알릴트리에틸암모늄 알킬포스포네이트 등이 있으며, 여기서 알킬의 탄소수가 7 내지 40개이다.

<42> 본 발명의 유기 고분자 겔은, 상기 중합 가능한 화합물에 포함된 반응성 작용기가 상기 계면활성제의 친수성기에 있는 작용기와 서로 반응함에 따라, 상기 중합 가능한 화합물과 상기 계면활성제가 서로 결합되어, 계면활성제 성질을 지닌 유기 고분자용 단량체를 형성하고, 이렇게 형성된 단량체를 임계 미셀 농도에서 가교제의 존재하에서 중합 시킴으로써, 상기 계면활성제의 소수성기가 내부에 위치하고 상기 친수성기에 결합된 중합 가능한 화합물이 외부에 위치하는 미셀 구조를 가진다.

<43> 상기 유기 고분자 겔은 통상의 단량체 중합방법에 의해 제조될 수 있으며, 온도와 처리 시간, 조성비 등의 조건이 특별히 제한되지는 않는다. 또한, 상기 고분자 겔이 3차원적으로 안정한 형태의 구조를 가지도록 중합 공정중에 가교제를 더 첨가할 수 있다. 상기 가교제를 첨가하지 않는 경우에도 합성된 유기 고분자가 본 발명의 유기 고분자 겔이 갖는 물질의 흡착 능력을 가질 수 있으나, 사용되는 용매에 따라 상기 고분자가 3차원적 구조를 유지하지 못하고 상기 용매에 용해됨에 따라, 즉 고체 상태를 유지하지 못함에 따라 이온성 또는 수용성 물질을 용해시킨 후 이를 분리하여 재생하기가 어려운 단점을 가진다.

<44> 상기 유기 고분자 겔의 제조 공정의 하나의 구체예로서, 본 발명에 따른 계면활성제형 단량체를 물, 알콜 또는 이들의 혼합물에 용해시켜 수득된 용액에 선택적으로, 촉매 및/또는 중합개시제를 첨가하고, 상기 단량체 1 몰을 기준으로 0.01 내지 5몰, 바람직하게는 0.06 내지 5 몰의 함량으로 가교제를 첨가하여, 예를 들면 상온 내지 100℃에서 2 내지 12시간 동안 가열하여 본 발명의 고분자 겔을 제조할 수 있다.

<45> 상기 가교제로는 통상적으로 사용되는 가교제가 모두 사용될 수 있으며, 바람직하게는 이중결합을 2개 이상 갖는 화합물이 사용될 수 있다. 상기 가교제의 구체적인 예

로서, 메틸렌비스아크릴아미드(methylenebisacrylamide; MBA), 디비닐벤젠 (divinylbenzene), 트리메틸올프로판 에톡실레이트(1/3EO/OH) 메틸에테르 디아실레이트 (TPE-1), 트리메틸올프로판 에톡실레이트(7/3EO/OH) 메틸에테르 디아실레이트(TPE-7), 트리메틸올프로판 에톡실레이트(14/3EO/OH) 메틸에테르 디아실레이트(TPE-14), 트리메틸 올프로판 트리아실레이트(trimethylolpropane triacrylate), 트리메틸올프로판 트리메타 크릴레이트(trimethylolpropane trimethacrylate), 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트 (pentaerythritol triacrylate), 펜타에리트리톨 트리메타크릴레이트(pentaerythritol trimethacrylate), 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트(pentaerythritol tetraacrylate), 펜타에리트리톨 테트라메타크릴레이트(pentaerythritol tetramethacrylate), 트리메틸올프로판 프로폭실레이트 트리아크릴레이트 (trimethylolpropane propoxylate triacrylate), 트리메틸올프로판 프로폭실레이트 트리 메타크릴레이트(trimethylolpropane propoxylate trimethacrylate), 트리메틸올프로판 에톡실레이트 트리아크릴레이트(trimethylolpropane ethoxylate triacrylate), 트리메틸 올프로판 에톡실레이트 트리메타크릴레이트(trimethylolpropane ethoxylate trimethacrylate), 글리세롤 프로폭시트리아크릴레이트(glycerol propoxytriacylate), 글리세롤 프로폭시트리메타크릴레이트(glycerol propoxytrimethacrylate), 디펜타에리트 리톨 모노히드록시 펜타아크릴레이트(dipentaerythritol monohydroxy pentaacrylate), 디펜타에리트리톨 모노히드록시 펜타메타크릴레이트(dipentaerythritol monohydroxy pentamethacrylate), C₆₋₁₂ 히드로카본 디올 디아크릴레이트(C₆₋₁₂ hydrocarbon diol diacrylates), C₆₋₁₂ 히드로카본 디올 디메타크릴레이트(C₆₋₁₂ hydrocarbon diol dimethacrylates) 또는 이들의 혼합물이 포함된다. 이중에서, 메틸렌비스아크릴아미드

(MBA), 디비닐벤젠, 트리메틸올프로판 에톡실레이트(1/3EO/OH) 메틸에테르 디아실레이트 (TPE-1), 트리메틸올프로판 에톡실레이트(7/3EO/OH) 메틸에테르 디아실레이트(TPE-7) 및 트리메틸올프로판 에톡실레이트(14/3EO/OH) 메틸에테르 디아실레이트(TPE-14)가 바람직 하다.

<46> 또한, 본 발명은 계면활성제 및 이와 축합반응이 가능한 반응기를 갖는 무기 화합 물을 상기 계면활성제의 임계 미셀 농도 이상에서 축중합 반응시켜 제조된 무기 고분자 겔을 제공한다.

<47> 상기 계면활성제로는 본 발명의 유기 고분자 겔의 합성에 사용되는 이온성 계면활 성제 뿐만 아니라 비이온성 계면활성제가 모두 사용될 수 있으며, 이 중에서 이온성 계면 활성제가 바람직하다.

<48> 본 발명의 무기 고분자 겔용 단량체로는 통상적으로 졸-겔 법에 이용되는 단량체가 모두 사용될 수 있으며, 상기 단량체의 구체적인 예로는, 테트라메틸오르토실리케이트, 테트라에틸오르토실리케이트, 티타늄 테트라에톡시드, 알루미늄 이소프로폭시드, 트리메 킬보레이트, 클로로디메틸알킬실란, 소듐실리케이트 등이 있다.

<49> 상기 무기 고분자 겔의 합성에 있어서, 온도와 처리 시간, 조성비 등의 조건이 특 별히 제한되지는 않으며, 이의 바람직한 구체예로서, 세틸트리메틸암모늄브로

마이드를 물에 용해시킨 후 여기에 염산을 가하고, 테트라에틸오르토실리케이트 및 선택적으로 에틸 알콜을 첨가하여 생성된 혼합 용액을 교반시킨 후, 0 내지 120℃에서, 바람직하게는 상온 내지 100℃에서 0.1 내지 100시간 동안, 바람직하게는 0.1 내지 30시간 동안 반응시켜, 본 발명의 무기 고분자 겔이 수득될 수 있다. 이때 첨가되는 물질들의 몰 함량비는 세틸트리메틸암모늄브로마이드 0.05 내지 0.5몰, 물 2 내지 10몰, 테트라에틸오르토실리케이트 1몰 및 염산 1×10^{-4} 내지 1.8×10^{-2} 몰의 범위로 사용되는 것이 바람직하다.

<50> 종래의 다공성 무기 겔은, 동공(pore)의 크기가 수 Å에서 수백 Å에 이르는 다공성 겔을 형성하기 위해 550℃ 정도에서 수행되는 하소(calcination) 공정을 반드시 필요로 하며, 이에 따라 계면활성제로 사용되는 유기 물질들이 상기 하소 공정중에 모두 소각되어 남지 않게 되고, 또한 이러한 다공성 무기 겔을 물질의 분리에 사용하기 위해서는 수득된 무기 겔을 표면개질제로 표면 처리하는 과정을 필요로 하는 반면, 본 발명에 따른 다공성 무기 겔은 하소 공정을 필요로 하지 않으므로 무정형(amorphous) 상태의 고체 상을 이루며, 또한 겔 내부에 계면활성제 미셀의 성질을 그대로 간직하고 있어 물질을 용해 또는 흡착하는 성질을 그대로 가질 수 있다.

<51> 본 발명은 또한 상기 유기 또는 무기 고분자 겔 내부에 있는 계면활성제의 미셀을 이용하여 이온성 또는 수용성 물질이 함유된 용액으로부터 상기 이온성 또는 수용성 물질을 용해시켜 분리하는 방법을 제공한다.

<52> 본 발명의 미셀 구조를 이루는 유기 또는 무기 고분자 겔은 비극성 용매 뿐만 아니라 물이나 알코올과 같은 극성 용매에서도 녹지 않는 성질을 가지며, 수용액상의 이온성 물질, 예를 들면 메틸오렌지(methyl orange), 메틸레드(methyl red), 메틸그린(methyl

green), 로다민 B(rhodamine B), 메틸바이올렛(methyl violet) 등과 같은 이온성 물질, 또는 수용성 물질, 예를 들면, 브로모크레졸 퍼플(bromocresol purple), 페놀레드(phenol red) 등을 쉽게 흡수하여 분리할 수 있다.

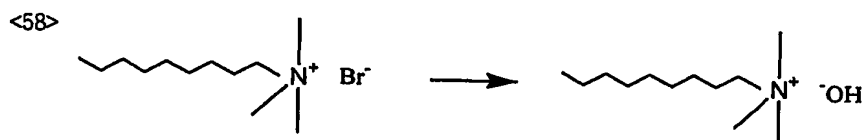
<53> 또한 본 발명의 유기 또는 무기 고분자 겔은 용매에 따른 흡착-탈착이 용이하므로, 용매를 변경시킴에 따라 흡수된 이온성 또는 수용성 물질들을 용이하게 방출시킬 수 있는 특성을 가지며, 이를 이용하여 여러 성분으로 이루어진 물질로부터 특정의 성분 물질을 분리하거나 또는 촉매 작용을 하는 재료로서 사용될 수 있다. 이에 따라 종래의 흡착제들과는 달리 비교적 고가의 흡착 성분들을 분리하기 어려워서 그대로 폐기 처리되던 문제점을 해결할 수 있으며, 고체상으로 반복적으로 흡착 및 탈착이 가능하므로 재생하여 사용할 수 있는 특징을 지니고 있다.

<54> 본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 더 잘 이해될 수 있으며, 하기의 실시예는 본 발명의 예시 목적을 위한 것이며 첨부된 특허청구범위에 의하여 한정되는 보호범위를 제한하고자 하는 것은 아니다.

<55> 실시예

<56> DTA(decyltrimethylammonium) 유도체의 합성

<57> 제조 1-1: 데실트리메틸암모늄 히드록시드(decyltrimethylammonium hydroxide; DTAOH, n=10)의 합성



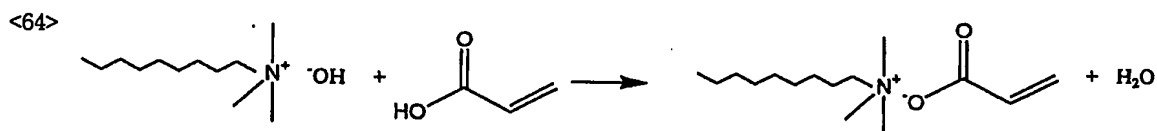
<59> -Cl 형태의 이온 교환 수지인 Amberlite IRA 400(제조원: Fluka)을 칼럼(column)에 채우고, NaOH(3.2g, 80mmol) 용액을 이용하여 상기 이온 교환 수지를 -OH 형태로 변화시킨 후, 증류수와 메탄올로 칼럼을 깨끗이 씻어내고, 데실트리메틸암모늄 브로마이드(decyltrimethylammonium bromide; DTAB)(8.41g, 30mmol)를 메탄올 100ml에 녹인 후 플래쉬 칼럼 크로마토그래피(flash column chromatography)법을 이용하여 데실트리메틸암모늄 히드록시드(decyltrimethylammonium hydroxide)로 이온 교환시켰다. 이때 이온 교환이 수행되었는지 여부를 확인하기 위하여, 각각의 시험관을 pH test paper(제조원: Advantec)와 pH meter(제품명: Fisher 10)를 이용하였으며, 감압 하에서 용매를 제거한 후 연한 노란색의 표제 생성물을 수득하였다.

<60> 수율: 98.2% (6.4g)

<61> $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, D_2O): δ 3.35~3.13(m, 2H), 3.07(s, 9H), 1.71(s, 1H), 1.41~1.02(m, 28H), 0.79(t, $J=6.4\text{Hz}$, 3H)

<62> IR(KBr): 3426.89(7.9227), 3017.09(48.4661), 2920.66(3.001), 2852.20(5.7716), 1666.20(6.4682), 1483.96(13.2627), 1290.14(17.0867), 1073.19(25.3259)

<63> 제조 1-2: 데실트리메틸암모늄 아크릴레이트(decyltrimethylammonium acrylate; DTAA)의 합성



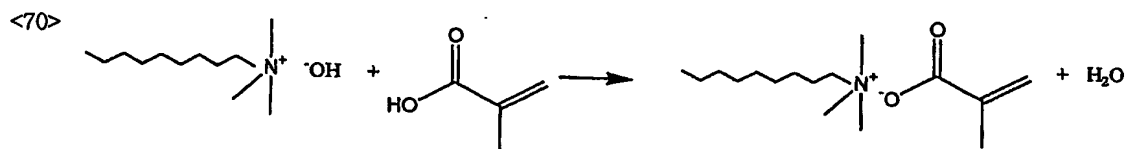
<65> 소량의 MeOH에 제조 1-1에서 수득된 데실트리메틸암모늄 히드록시드(DTAOH)(2g, 9.2mmol)를 녹인 후, 여기에 아크릴산(0.66g, 9.2mmol)을 첨가하고 상온에서 교반하면서 중화 반응을 진행시켜 연한 노란색의 끈적거리는 액체 표제 생성물을 얻었으며, 이때 미량의 용매는 진공하에서 제거하였다.

<66> 수율: 92.8% (2.32g)

<67> $^1\text{H-NMR}$ (200MHz, D_2O): δ 6.16(s, 1H), 6.15(d, $J=11.7\text{Hz}$, 1H), 5.79(dd, $J=8.9$, 3.0Hz, 1H), 3.33~3.25(m, 2H), 3.08(s, 9H), 1.34~1.27(m, 16H), 0.85(t, $J=6.8\text{Hz}$, 3H)

<68> IR(KBr): 3412.42(10.2284), 3025.76(39.6547), 2924.52(4.5730), 2855.10(7.4320), 1718.26(23.9922), 1634.38(23.9201), 1567.84(19.5638), 1483.96(39.3923), 1415.49(37.5739), 1345.11(58.2443), 1288.22(55.7359), 1219.76(47.8883)

<69> 제조 1-3: 데실트리메틸암모늄 메타크릴레이트(decyltrimethylammonium methacrylate; DTAM)의 합성



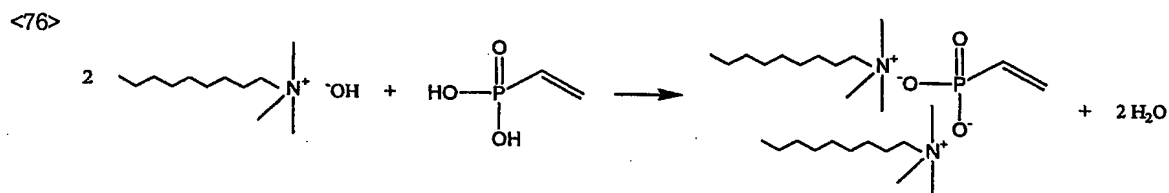
<71> 아크릴산(0.66g, 9.2mmol) 대신에 메타크릴산(methacrylic acid)(0.79g, 9.2mmol)을 사용한 것을 제외하고는, 제조 1-2와 동일한 절차를 수행하여 연한 노란색의 끈적거리는 액체 표제 생성물을 얻었다.

<72> 수율: 92.8% (2.32g)

<73> $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, D_2O): δ 5.87(s, 1H), 5.52(s, 1H), 3.34~3.25(m, 2H), 3.08(s, 9H), 1.88(s, 3H), 1.34~1.27(m, 16H), 0.85(t, $J=6.7\text{Hz}$, 3H)

<74> IR(KBr): 3412.42(40.2929), 2925.48(7.0345), 2855.10(18.3273), 1696.09(31.5769), 1631.48(36.4455), 1566.88(22.3890), 1482.99(35.2340), 1374.03(42.4950), 1291.11(55.1852), 1195.65(39.2054), 1002.80(67.0382)

<75> 제조 1-4: 데실트리메틸암모늄 비닐포스포네이트(decyltrimethylammonium vinylphosphonate; DTAV)의 합성



<77> 아크릴산(0.66g, 9.2mmol) 대신에 비닐포스포산(vinylphosphonic acid)(1g, 9.2mmol)을 사용한 것을 제외하고는, 제조 1-2와 동일한 절차를 수행하여 흰색의 고체 표제 생성물을 얻었다.

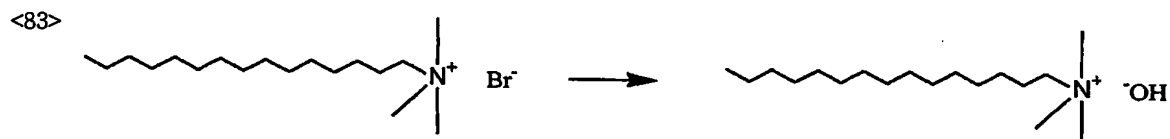
<78> 수율: 96.2% (2.56g)

<79> $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, D_2O): δ 6.26~5.84(m, 3H), 3.32~3.25(m, 4H), 3.07(s, 18H), 1.33~1.26(m, 56H), 0.84(t, $J=7.0\text{Hz}$, 6H)

<80> IR(KBr): 3438.46(80.5586) 2921.63(27.9059), 2853.17(40.6389), 2284.27(79.3498), 1670.05(78.4968), 1486.85(57.0407), 1400.07(71.9168), 1143.58(74.7979)

<81> CTA(cetyltrimethylammonium) 유도체의 합성

<82> 제조 2-1: 세틸트리메틸암모늄 히드록시드(cetyltrimethylammonium hydroxide; CTAOH)의 합성



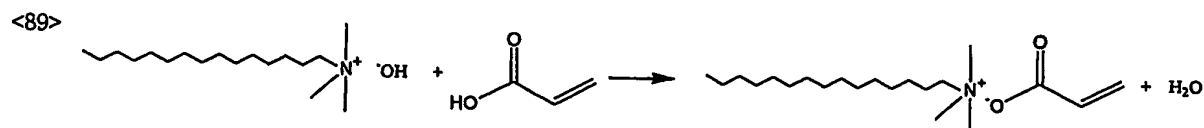
<84> 데실트리메틸암모늄 브로마이드(decyltrimethylammonium bromide; DTAB)(8.41g, 30mmol) 대신에 세틸트리메틸암모늄 브로마이드(cetyltrimethylammonium bromide; DTAB)(3.64g, 10mmol)를 사용한 것을 제외하고는, 제조 1-1과 동일한 절차를 수행하여 흰색의 고체 표제 생성물을 얻었다.

<85> 수율: 99.6% (3.00g)

<86> $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, D_2O): δ 3.35~3.13(m, 2H), 3.07(s, 9H), 1.71(s, 1H), 1.41~1.02(m, 28H), 0.79(t, $J=6.4$, 3H)

<87> IR(KBr): 3418.21(34.2576), 3016.12(55.2001), 2917.77(0.0349), 2849.31(0.6305), 1658.48(39.2788), 1462.74(9.3150), 1079.94(84.5373)

<88> 제조 2-2: 세틸트리메틸암모늄 아크릴레이트(cetyltrimethylammonium acrylate; CTAA)의 합성



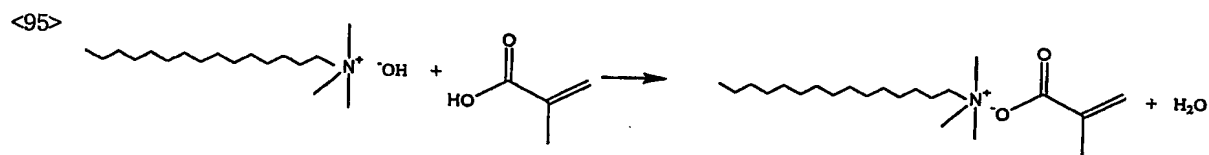
<90> 소량의 MeOH에 제조 2-1에서 수득된 세틸트리메틸암모늄 히드록시드 (CTAOH)(12.55g, 41.63mmol)를 녹인 후, 여기에 아크릴산(3g, 41.63mmol)을 첨가하고 상온에서 교반하면서 중화 반응을 진행시켜 흰색의 고체 표제 생성물을 얻었다.

<91> 수율: 98.0% (3.0g)

<92> $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, D_2O): δ 6.16~5.97(m, 2H), 5.54(dd, $J=9.0$, 2.5Hz, 1H), 3.27(t, $J=8.5\text{Hz}$, 2H), 3.11(s, 9H), 1.30(s, 28H), 0.89(t, $J=6.3\text{Hz}$, 3H)

<93> IR(KBr): 3397.96(49.0630), 3017.09(63.0904), 2916.81(1.5020), 2849.31(4.2190), 1636.30(36.5263), 1559.17(5.0628), 1486.85(30.5197), 1472.38(33.5079), 1462.74(34.9607), 1429.96(36.1399), 1359.57(45.6529), 1273.75(79.9811)

<94> 제조 2-3: 세틸트리메틸암모늄 메타크릴레이트(cetyltrimethylammonium methacrylate; CTAM)의 합성



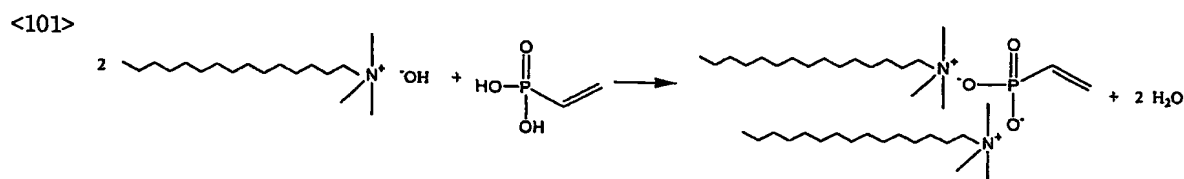
<96> 소량의 MeOH에 제조 2-1에서 수득된 세틸트리메틸암모늄 히드록시드 (CTAOH)(17.78g, 0.059mmol)를 녹인 후, 여기에 메타크릴산(5.08g, 0.059mmol)을 첨가하고 상온에서 교반하면서 중화 반응을 진행시켜 흰색의 고체 표제 생성물을 얻었다.

<97> 수율: 97.7% (21.3g)

<98> $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, D_2O): δ 5.78(s, 1H), 5.29(s, 1H), 3.34~3.28(m, 2H), 3.11(s, 9H), 1.88(s, 3H), 1.49~1.10(m, 28H), 0.90(t, $J=6.7\text{Hz}$, 3H)

<99> IR(KBr): 3428.81(87.0734), 3017.09(70.4062), 2917.77(1.1776), 2849.31(4.6518),
1723.09(50.2869), 1635.34(55.9103), 1556.27(42.4368), 1461.78(37.4151),
1367.28(53.2969), 1229.40(66.0929)

<100> 제조 2-4: 세틸트리메틸암모늄 비닐포스포네이트(cetyltrimethylammonium vinylphosphonate; CTAV)의 합성



<102> 소량의 MeOH에 제조 2-1에서 수득된 세틸트리메틸암모늄 히드록시드(CTAOH)(19.5g, 64.66mmol)를 녹인 후, 여기에 비닐포스포산(vinylphosphonic acid)(5.08g, 0.059mmol)을 첨가하고 상온에서 교반하면서 중화 반응을 진행시켜 흰색의 고체 표제 생성물을 얻었다.

<103> 수율: 99.8% (25.93g)

<104> $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, D_2O): δ 6.23~6.06(m, 1H), 5.89~5.58(m, 2H), 3.34~3.28(m, 4H), 1.36~1.30(m, 56H), 0.89(t, $J=6.8\text{Hz}$, 3H)

<105> IR(KBr): 3397.96(48.8795), 3017.09(63.1767), 2916.81(1.5028), 2849.31(4.2191),
1636.30(36.3330), 1559.17(5.0376), 1486.85(30.3771), 1472.38(33.3534),
1462.74(34.8010), 1429.96(35.9797), 1359.57(45.4640), 1273.75(79.6787)

<106> 가교제를 이용한 유기 고분자 겔의 합성

<107> 실시예 1: 가교된 폴리데실트리메틸암모늄 아크릴레이트(poly decyltrimethylammonium acrylate; PDTAA)의 합성

<108> 도 2에 도시된 고분자 겔의 중합 반응 개요도의 순서에 따라, 100ml 둥근 바닥 플라스크에서 제조 1-2에서 수득된 DTAA(1g)와 가교제로서 MBA(12wt%, 0.12g)를 탈이온수(4.5ml)에 용해시킨 후, 여기에 촉매인 TEMED[N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민(N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine)](50 μ l)을 첨가하고 물 4.5ml를 첨가하였으며, 질소를 이용하여 수용액에 남아있는 산소를 제거하였다. 한편, 라디칼 개시제 VA044(2,2'-아조비스[2-(2-이미다졸린-2-일)프로판]디히드로클로라이드)(2,2'-azobis[(2-(2-imidazolin-2-yl)propane]dihydrochloride)(11mg, 11wt%)를 물(1ml)에 녹인 후 질소로 잔량의 산소를 제거하였다. 생성된 상기 두 용액을 혼합하고 교반시키면서 60~70°C 온도 범위에서 2~3시간 동안 가열한 후 생성된 고분자 겔을 증류수로 필터링하여 미반응 물질을 모두 제거하고 건조시켜 백색의 표제 화합물 고분자 겔을 수득하였다.

<109> 수율: 65.23% (0.73g)

<110> IR(KBr): 3523.31(87.7779), 3331.43(88.4922), 2918.73(78.7600), 2851.24(81.8506), 1670.05(83.6830), 1558.20(82.9445)

<111> 실시예 2: 가교된 폴리데실트리메틸암모늄 메타크릴레이트(poly decyltrimethylammonium methacrylate; PDTAM)의 합성

<112> 단량체로서, DTAA(1g) 대신에 제조 1-3에서 수득된 DTAM(1g)를 사용한 것을 제외하
고는, 실시예 1과 동일한 절차를 수행하여 백색의 표제 화합물 고분자 겔을 수득하였다.

<113> 수율: 43.75% (0.49g)

<114> IR(KBr): 3464.49(71.7115), 2917.77(40.1726), 2851.24(54.4546), 1670.05(68.6852),
1551.45(60.7148), 1486.85(62.6620), 1395.25(74.2171)

<115> 실시예 3: 가교된 폴리데실트리메틸암모늄 비닐포스포네이트(poly
decyltrimethylammonium vinylphosphonate; PDTAV)의 합성

<116> 단량체로서, DTAA(1g) 대신에 제조 1-4에서 수득된 DTAV(1g)를 사용한 것을 제외하
고는, 실시예 1과 동일한 절차를 수행하여 백색의 표제 화합물 고분자 겔을 수득하였다.

<117> 수율: 25.3% (0.28g)

<118> IR(KBr): 3311.18(45.4196), 2925.48(65.1987), 1655.59(27.0300), 1530.24(37.8628),
1378.85(85.7463), 1117.55(64.1805)

<119> 실시예 4: 가교된 폴리세틸트리메틸암모늄 아크릴레이트(poly cetyltrimethylammonium
acrylate; PCTAA)의 합성

<120> 단량체로서, DTAA(1g) 대신에 제조 2-2에서 수득된 CTAA(1g)를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 절차를 수행하여 백색의 표제 화합물 고분자 겔을 수득하였다.

<121> 수율: 68.75% (0.77g)

<122> IR(KBr): 3421.10(46.2275), 2917.77(16.0931), 2849.31(21.1874), 1653.66(37.7177), 1559.17(26.7762), 1486.85(38.1749), 1406.82(45.6463)

<123> 실시예 5: 가교된 폴리세틸트리메틸암모늄 메타크릴레이트(poly cetyltrimethylammonium methacrylate; PCTAM)의 합성

<124> 단량체로서, DTAA(1g) 대신에 제조 2-3에서 수득된 CTAM(1g)를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 절차를 수행하여 백색의 표제 화합물 고분자 겔을 수득하였다.

<125> 수율: 96.43% (1.08g)

<126> IR(KBr): 3433.64(68.7908), 2919.70(50.0128), 2851.24(62.3456), 1655.59(67.8298), 1560.13(61.5426), 1396.21(80.4738)

<127> 실시예 6: 가교된 폴리세틸트리메틸암모늄 비닐포스포네이트(poly cetyltrimethylammonium vinylphosphonate; PCTAV)의 합성

<128> 단량체로서, DTAA(1g) 대신에 제조 2-4에서 수득된 CTAV(1g)를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 절차를 수행하여 표제 화합물 고분자 겔을 수득하였다.

<129> 수율: 27.9% (0.31g)

<130> IR(KBr): 3512.70(78.0787), 3326.61(77.4890), 2917.77(59.1447), 2849.31(63.5510),
2363.34(85.6854), 1653.66(63.5360), 1534.10(71.8851), 1055.84(77.6701)

<131> 실시예 7-10

<132> 가교제 MBA를 각각 0.01g(1wt%), 0.03g(3wt%), 0.06g(6wt%) 및 0.09g(9wt%)의 함량
으로 사용한 것을 제외하고는, 실시예 5와 동일한 절차에 의해 가교된 PCTAM를 각각
0.54g(수율: 53.36%), 0.61g(수율: 59.07%), 0.59g(수율: 55.26%) 및 0.59g(수율:
53.82%)의 함량으로 제조하였다.

<133> 실시예 11-13

<134> 가교제로서, MBA 대신에 각각 TPE-1(6wt%, 0.06g), TPE-7(6wt%, 0.06g) 및
TPE-14(6wt%, 0.06g)를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 절차에 의해 가교된
PCTAM를 각각 1.04g(수율: 98.4%), 1.03g(수율: 97.13%) 및 0.3g(수율: 28.3%)의 함량
으로 제조하였다.

<135> 비교실시예 1: 가교된 폴리메타크릴산(poly methacrylic acid; PMA)의 합성

<136> 단량체로서, DTAA 대신에 메타크릴산(1g)을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과
동일한 절차에 의해 투명한 표제 화합물 고분자 겔, 즉 계면활성제를 함유하지 않은 고
분자 겔을 수득하였다.

<137> 수율: 98% (1.1g)

<138> IR(KBr): 3566.70(50.5711), 3224.40(55.1122), 2999.73(57.1136), 2571.61(84.9079),
2359.48(87.9636), 1717.30(27.8736), 1486.85(60.3465), 1389.46(61.4524),
1267.00(42.8801), 1172.51(32.4054)

<139> 비교실시예 2: 가교되지 않은 PCTAM의 합성

<140> 가교제 MBA를 사용하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 절차를 수행하여
표제 화합물 고분자를 수득하였다.

<141> 수율: 68.24% (0.68g)

<142> 무기 고분자 겔의 합성

<143> 실시예 14

<144> 세틸트리메틸암모늄 브로마이드(CTABr) 11.7g을 물 320ml에 넣고 녹인후 여기에
HCl 42.5ml를 천천히 가하여 저어 주었다. 생성된 용액에 테트라에틸오르토실리케이트
(tetraethylorthosilicate: TEOS) 44.6ml를 천천히 넣고 1-2시간 동안 교반시킨 후 100
℃ 오븐에 넣어 13시간 동안 경과하면 물로 반복하여 씻고 약간의 염기(0.1M NaOH)로 중
화시킨 후 재차 반복하여 씻어서 더 이상 CTABr이 나오지 않으면 건조시켜 12.7g의 무기
고분자 겔을 얻었다.

<145> 실시예 15

<146> 세틸트리메틸암모늄 브로마이드(CTABr) 대신에 25% 세틸트리메틸암모늄 클로라이드 (CTACl)와 물 237ml를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 14와 동일한 절차에 의해 무기 고분자 겔을 합성하였다.

<147> 실시예 16

<148> CTABr 6.2g을 물 45ml에 용해시킨 후, 여기에 테트라메틸암모늄 히드록시드 (tetramethylammonium hydroxide: TMAOH) 2.2g을 넣은 후 TEOS 13.9ml을 첨가하였다. 생성된 용액을 3시간 정도 교반시키고 24시간 동안 상온에서 방치한 다음 다시 100℃ 오븐에서 24시간 동안 두었다. 재차 반복하여 씻어서 더 이상 CTABr이 나오지 않으면 건조시켜 무기 고분자 겔을 얻었다.

<149> 실시예 17

<150> 첨가한 HCl의 용량을 20ml 사용한 것을 제외하고는, 실시예 14와 동일한 절차에 의해 무기 고분자 겔을 수득하였다.

<151> 실시예 18

<152> 계면활성제로서, 세틸트리메틸암모늄 브로마이드(CTABr) 대신에 데실트리메틸암모늄 브로마이드(DTABr)를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 14와 동일한 절차에 의해 무기 고분자 겔을 합성하였다.

<153> 실시예 19

<154> 소듐 도데실설페이트(sodium dodecylsulfate) 2.25g을 물 90ml에 넣고 녹인 후 여기에 TEOS 11.2ml와 HCl 15.9ml를 넣고 60℃에서 10시간 저어주고 다시 0.5M NaOH로 중화시킨후 100℃에서 12시간 가열 후 여러 번 물로 세척한 후 건조시켜 음이온 계면활성제를 이용한 무기 고분자를 합성하였다.

<155> 실시예 20

<156> 도데실벤젠설펜산(dodecylbenzenesulfonic acid) 5.24g을 물 160ml에 넣고 녹인 후 여기에 TEOS 22.4ml와 HCl 21.3ml를 넣고 상온에서 10시간 저어주고 물과 메틸알콜로 여러 번 씻은 후 100℃에서 12시간 가열 후 여러 번 물로 세척한 후 건조시켜 음이온 계면활성제를 이용한 무기 고분자를 합성하였다.

<157> 흡착 특성

<158> 시험예 1: MBA-PDTAM 고분자 겔과 MBA-PCTAM 고분자 겔

<159> 실시예 2 및 실시예 5에서 각각 제조된 MBA로 가교된 PDTAM 고분자 겔과 MBA로 가교된 PCTAM 고분자 겔 30mg씩을 5종의 이온성 염료 수용액, 즉, 메틸오렌지(오렌지색), 메틸그린(파란색), 메틸레드(노란색), 페놀레드(붉은 빛의 노란색) 및 로다민 B(핑크색)의 0.01-0.1mM 수용액 3ml에 첨가하였으며, 시간 경과에 따른 용액의 색깔을 볼 수 있는 사진을 도 3a 및 3b에 나타내었다.

<160> 도 3a는 상기 5종의 이온성 염료 수용액(좌측 병)과 가교된 PDTAM 고분자 겔이 포함되고 일정시간 경과 후의 염료 수용액(우측 병)의 사진이고, 도 3b는 상기 5종의 이온

성 염료 수용액(좌측 병)과 가교된 PCTAM 고분자 겔이 포함되고 일정시간 경과 후의 염료 수용액(우측 병)의 사진이다. 상기 유리병에 담겨진 염료들의 순서는 좌측부터 메틸오렌지, 메틸그린, 메틸레드, 페놀레드 및 로다민 B이다. 도 3a 및 3b에서 볼 수 있듯이, CTA 및 DTA 유도체로부터 제조된 본 발명의 고분자 겔을 이온성 염료 용액에 첨가시킬 경우에, 일정시간 경과 후 용액의 색깔을 나타내는 염료 성분이 상기 고분자 겔에 흡착됨에 따라 투명한 용액을 나타낸다.

<161> 시험예 2

<162> 계면활성제 CTAOH(제조 2-1), 가교된 PMA(비교예 1) 및 고분자 계면활성제 PCTAM(비교예 2)의 이온성 염료 흡착 특성을 비교하기 위하여, 이들 각각(30mg)을 0.1mM 메틸오렌지 수용액(3ml)에 첨가하고 시간이 경과함에 따라, 즉 30분, 60분, 120분 및 210분 경과 후에 UV-VIS 분광법을 이용하여 각각의 흡광도를 측정하였으며, 그 결과를 도 4, 도 5 및 도 6에 각각 도시하였다.

<163> 도 4에서 보는 바와 같이, 메틸오렌지 수용액에 계면활성제 CTAOH만을 첨가한 후 30분 후에 450nm 파장 부근에서 흡광도가 조금 감소되며, 그 이후부터는 210분 경과 후에도 더 이상 흡광도가 줄어들지 않음을 알 수 있다. 상기 계면활성제 CTAOH는 용액 중에 분산된 상태로 존재하여, 그 모양이 변형되기 쉬운 고유의 특성으로 인해 약간의 염료를 흡착하더라도 흡수된 염료가 용액에 골고루 분산되어 있어 다시 분리하기가 어렵다.

<164> 도 5에 도시된 가교된 PMA의 흡광도 그래프에서, 시간이 경과함에 따라 상기 PMA가 포함된 용액의 흡광도가 지속적으로 감소하고 있으나, PMA는 충분히 오랜 시간이 흐르면 염료 용액의 염료 뿐만 아니라 물도 흡수하여 고분자 겔의 부피가 처음보다 상당히 많이 부풀어오르는 것을 관찰할 수 있다. 즉, PMA의 흡광도가 지속적으로 조금씩 감소하는 것은 PMA가 염료 포함된 물을 흡수함에 따라 기인된 것으로 보인다.

<165> 도 6에서, 가교되지 않은 PCTAM이 첨가된 염료 용액의 흡광도는 30분 경과 후에 급격히 감소하고 있다. 염료의 농도가 계속 감소되는 반면, 백색의 고분자는 염료를 흡수하여 진한 오렌지색을 나타내었다. 염료가 흡착된 고분자를 용액에서 꺼내어 건조시킨 후, 메틸알콜에 넣으면 빠른 시간 내에 흡착된 염료가 다시 떨어져 나옴을 육안으로 확인할 수 있었으나, 그러나 가교되지 않은 PCTAM이 천천히 메틸알콜에 녹기 때문에 분리 목적으로는 적합하지 않으며 따라서 가교의 필요성을 보여준다.

<166> 상기 시험에 1 및 2의 결과로부터, 가교되지 않은 고분자 계면활성제 PCTAM이 염료를 흡착하는 현상은 미셀 내부에 염료를 포획하는 계면활성제의 특성과 변형되기 쉬운 계면활성제를 고정시켜주는 이중결합 함유 단량체의 역할로 설명될 수 있다. 즉, 단량체와 가교제가 중합 공정에 의해 계면활성제를 내부에 미셀 형태로 간직하면서 가교화 반응이 진행되므로 그 내부 미셀에 의해 물질의 흡착이 용이해지고, 3차원적 구조를 유지하므로 외부의 용매 조건에 영향을 받지 않고 상기 물질의 흡착 및 탈착이 용이하게 이루어질 수 있으며, 이는 흡착 및 탈착이 용이하게 수행되기 위해서는 고분자 겔 형태가 적합함을 알 수 있다.

<167> 시험에 3: 계면활성제 크기별 염료 흡착 특성

<168> 시험예 3-1: 가교된 PDTAA와 PCTAA 고분자의 비교

<169> 가교된 고분자 겔 계면활성제의 알킬 사슬의 길이에 따른 염료 흡착 특성을 비교하기 위하여, 가교된 고분자 겔 PDTAA(C=10) 30mg 및 PCTAA(C=16) 30mg을 각각 0.1mM 메틸 오렌지 용액(3ml)에 첨가한 후 용액의 흡광도를 측정하였으며, 그 결과를 도 7 및 도 8에 도시하였다.

<170> PDTAA의 경우(도 7)에는 시간 경과에 따라 거의 일정한 속도로 염료를 흡수하는 반면, PCTAA의 경우(도 8)에는 고분자 겔을 염료 용액에 넣은지 30분이 지난 후에 측정한 흡광도가 가장 빠른 속도로 염료를 흡수하며, 그 이후에는 미세한 속도 차이를 보임에 따라, 알킬 사슬이 더 긴 PCTAA가 더 많은 양의 염료를 흡수함을 알 수 있다.

<171> 시험예 3-2: PDTAM과 PCTAM 고분자 겔의 비교

<172> 고분자 겔로서 PDTAM(C=10)과 PCTAM(C=16)을 사용한 것을 제외하고는, 시험예 3-1과 동일한 절차에 의해 흡광도를 측정하였으며, 그 결과를 각각 도 9 및 도 10에 나타내었다. 그 결과로부터, 일정시간 경과 후에는 알킬 사슬이 더 긴 PCTAM이 더 많은 양의 염료를 흡수함을 확인할 수 있다.

<173> 시험예 3-3: PDTAV와 PCTAV 고분자 겔의 비교

<174> 고분자 겔로서 PDTAV(C=10)과 PCTAV(C=16)을 사용한 것을 제외하고는, 시험예 3-1과 동일한 절차에 의해 흡광도를 측정하였으며, 그 결과를 각각 도 11 및 도 12에 나타

내었다. 그 결과로부터, 일정시간 경과 후에는 알킬 사슬이 더 긴 PCTAV이 더 많은 양의 염료를 흡수함을 확인할 수 있다.

<175> 시험예 4: 계면활성제 단량체 종류별 이온성 염료 흡착 특성

<176> 시험예 4-1

<177> 고분자 겔의 계면활성제 단량체별 염료 흡착 특성을 비교하기 위하여, 고분자 겔 PDTAA(C=10) 30mg, PDTAM(C=10) 30mg 및 PDTAV(C=10) 30mg을 각각 0.1mM 메틸오렌지 용액(3ml)에 첨가한 후 용액의 흡광도를 측정하였으며, 그 결과를 도 13에 도시하였다. 상기 결과로부터, 첨가 후 초기에는 PDTAV의 흡착 속도가 가장 우세하였으나 일정 시간 경과 후에는 PDTAV<PDTAM<PDTAA의 순서로 이온성 염료를 흡착함을 알 수 있다.

<178> 시험예 4-2

<179> 고분자 겔의 계면활성제 단량체별 염료 흡착 특성을 비교하기 위하여, 고분자 겔 PCTAA(C=16) 30mg, PCTAM(C=16) 30mg 및 PCTAV(C=16) 30mg을 각각 0.1mM 메틸오렌지 용액(3ml)에 첨가한 후 용액의 흡광도를 측정하였으며, 그 결과를 도 14에 도시하였다. 상기 결과로부터, 단량체의 종류에 관계없이 거의 비슷한 속도로 염료를 흡착함을 알 수 있으며, 일정 시간 경과 후에는 PCTAV<PCTAA<PCTAM의 순서로 이온성 염료를 흡착하였다.

<180> 즉, 상기 시험예 4-1 및 4-2의 결과로부터, 고분자 겔의 염료 흡착 특성은 합성되는 단량체의 종류와는 관계없이, 사용되는 계면활성제의 알킬 사슬의 탄소수가 많을수록 더 많은 양의 염료를 흡착하고 있다. 이는 상대적으로 크기가 큰 염료이기 때문에 사

용한 계면활성제의 사슬 길이에 의해서 동공의 크기가 제한되므로 선택적 흡착력이 다를
을 보여준다.

<181> 시험예 5: 가교제 종류별 이온성 염료 흡착 특성

<182> 고분자 겔을 형성하는 가교제의 종류, 즉, 가교제의 구조에 따른 고분자 겔의 염료
흡착 속도와 최종적으로 염료를 흡착한 정도를 비교하기 위하여, 제조 2-3에서 합성된
단량체 CTAM과 가교제 MBA를 이용하여 제조된 가교된 PCTAM(실시예 5)과 실시예 11 내지
13에서 각각 제조된 고분자 겔, 즉 PCTAM·TPE-1(실시예 11), PCTAM·TPE-7(실시예 12) 및
PCTAM·TPE-14(실시예 13)을 메틸오렌지 용액에 첨가한 후 일정 시간 간격별로 용액의 흡
광도를 측정하였으며, 그 결과를 각각 도 15, 도 16, 도 17 및 도 18에 도시하고, 또한,
도 19에는 가교제의 종류별로 시간에 따른 흡광도를 함께 도시하였다.

<183> 도 15 내지 도 19에서 보는 바와 같이, 일정시간 경과 후에는 가교제의 구조와 관
계없이 비슷한 농도의 염료를 흡착함을 알 수 있다.

<184> 시험예 6: 가교제 농도별 이온성 염료 흡착 특성

<185> 고분자 겔을 형성하는 가교제의 농도에 따른 염료 흡착 속도와 최종적으로 염료를
흡착한 정도를 비교하기 위하여, 실시예 5에서 제조된 가교된 PCTAM(실시예 5)과 실시예
7 내지 10에서 각각 제조된 고분자 겔을 메틸오렌지 용액에 첨가한 후 용액의 흡광도를
측정하였으며, 그 결과를 도 20에 도시하였다.

<186> 도 20으로부터, 가교제 MBA의 농도가 1중량%, 3중량%인 경우에는 고분자 젤이 염료를 흡수하는 속도가 완만히 빨라지다가, 6~12중량%에서는 초기에 염료 용액의 흡광도가 급격히 떨어지면서 염료 흡수 속도가 매우 빨라짐을 알 수 있다. 상기 결과로부터, 사용된 가교제의 농도가 증가할수록 최종적으로 흡착한 염료의 농도도 증가함을 알 수 있다.

<187> 시험예 7: 이온성 염료의 종류에 따른 흡착 특성

<188> 시험예 7-1: 메틸레드 용액에서의 흡착 특성 비교

<189> 실시예 2 및 실시예 5에서 각각 수득된 MBA로 가교된 고분자 젤 PDTAM 및 PCTAM 30mg씩을 각각 0.1mM 메틸레드 수용액(3ml)에 첨가하고 시간이 경과함에 따라 UV-VIS 분광법을 이용하여 각각의 흡광도를 측정하였으며, 그 결과를 도 21에 도시하였다.

<190> 시험예 7-2: 메틸그린 용액에서의 흡착 특성 비교

<191> 실시예 2 및 실시예 5에서 각각 수득된 MBA로 가교된 고분자 젤 PDTAM 및 PCTAM 30mg씩을 각각 0.1mM 메틸그린 수용액(3ml)에 첨가하고 시간이 경과함에 따라 UV-VIS 분광법을 이용하여 각각의 흡광도를 측정하였으며, 그 결과를 도 22에 도시하였다.

<192> 시험예 7-3: 페놀레드 용액에서의 흡착 특성 비교

<193> 실시예 2 및 실시예 5에서 각각 수득된 MBA로 가교된 고분자 겔 PDTAM 및 PCTAM 30mg씩을 각각 0.1mM 페놀레드 수용액(3ml)에 첨가하고 시간이 경과함에 따라 UV-VIS 분광법을 이용하여 각각의 흡광도를 측정하였으며, 그 결과를 도 23에 도시하였다.

<194> 시험예 7-4: 로다민 B 용액에서의 흡착 특성 비교

<195> 실시예 2 및 실시예 5에서 각각 수득된 MBA로 가교된 고분자 겔 PDTAM 및 PCTAM 30mg씩을 각각 0.1mM 로다민 B 수용액(3ml)에 첨가하고 시간이 경과함에 따라 UV-VIS 분광법을 이용하여 각각의 흡광도를 측정하였으며, 그 결과를 도 24에 도시하였다.

<196> 도 21 내지 도 24로부터, 메틸그린 용액을 제외한 모든 이온성 염료 수용액에서 전반적으로 탄소 사슬의 길이가 긴 고분자 겔 PCTAM이 PDTAM 보다 더 많은 염료를 흡착하고 있다. 이는 사용한 계면활성제의 사슬 길이에 따라 이온성 물질의 흡착 속도차가 발생하므로 이러한 성질을 이용하여 선택적 이온성 물질 분리에 이용할 수 있다.

<197> 시험예 8: 무기 고분자 겔의 염료 흡착 특성

<198> 실시예 14에서 합성된 무기 고분자 겔의 이온성 염료 흡착 특성을 측정하기 위해서, 0.1mM 메틸오렌지 20ml에 각각 0.0g, 0.01g, 0.03g, 0.05g의 상기 무기 고분자 겔을 넣고 15분 후에 종이 필터를 이용하여 무기 고분자 겔을 제거하고 남은 용액의 UV-VIS 스펙트럼을 도 25에 표시하였다. 첨가하는 무기 고분자 겔의 함량이 클수록 흡광도가 증가함을 알 수 있으며, 특히 0.07g을 첨가한 경우에는 메틸오렌지를 완전히 제거하였다.

<199> 시험예 9: 무기 고분자 겔을 이용한 이온성 염료의 흡착 및 탈착 특성

<200> 실시예 14에서 합성된 무기 고분자 겔의 이온성 염료 흡착 및 탈착 특성을 조사하기 위해서, 0.1mM 메틸오렌지 20ml에 상기 무기 고분자 겔 0.3g의 넣어 흡착시킨 후 다시 메틸 알콜을 이용하여 흡수된 메틸오렌지 성분을 탈착시키는 과정을 도 26a 내지 도 26d에 도시하였다.

<201> 도 26a는 0.1mM 메틸오렌지 20ml이 들어있는 유리병(좌)과 실시예 14에서 합성된 무기 고분자 겔(우)을 나타내는 사진이고, 도 26b는 상기 무기 고분자 겔을 상기 유리병에 첨가한 직후의 사진이고, 도 26c는 필터 용지를 이용하여 무기 고분자 겔을 여과한 후의 용액(좌)과 메틸오렌지를 흡착한 무기 고분자가 포함된 필터 용지(우)의 사진이고, 도 26d는 메틸오렌지를 흡착한 무기 고분자를 메틸알콜에 넣고 다시 메틸오렌지를 탈착시킨 후의 용액(좌)과 재생된 무기 고분자 겔(우)의 사진이다.

<202> 시험예 10: 무기 고분자 겔을 이용한 반복 흡착 특성

<203> 실시예 14에서 합성된 무기 고분자 겔의 이온성 염료 반복 흡착 특성을 조사하기 위해서, 0.1mM 메틸오렌지 20ml에 상기 무기 고분자 0.3g을 넣어 1시간 방치 후, 메틸오렌지가 흡착된 무기 고분자 겔을 필터용지를 이용하여 분리하고 남은 여액을 도 27에 나타내었다. 여기서, 각각의 번호는 시험예 9와 같은 방법으로 시험한 반복회수를 나타내며, 총 5회 반복하였으며, 이때 회수를 거듭할수록 필터용지 등에 의해 손실되는 무기

고분자 겔의 함량은 보충하지 않았으므로, 사용되는 무기 고분자 겔의 양은 점차 감소하였다. 여기서 6번 시료는 흡착 과정중의 상태를 나타내는 것이다.

<204> 도 27로부터, 흡착 및 탈착을 5회 반복하여도 사용되는 무기 고분자 겔의 흡착 특성에는 영향을 미치지 않으므로, 본 발명의 무기 고분자 겔은 반복적으로 사용할 수 있다.

【발명의 효과】

<205> 본 발명에 따라, 이온성 계면활성제와 중합 가능한 반응기를 갖는 유기 고분자용 화합물, 또는 계면활성제와 무기 고분자용 화합물을 중합 또는 축중합 반응시켜 제조된 계면활성제형 미셀 구조를 갖는 유기 또는 무기 고분자 겔은, 다량의 분자를 고분자 겔 내부로 용해화(solubilization) 할 수 있고, 용매를 변경시킴에 따라 흡수된 물질을 쉽게 간단하게 배출할 수 있어 종래의 계면활성제에 비해 분리 및 재생이 유리하다.

<206> 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 실시될 수 있으며, 이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 영역에 포함되는 것으로 볼 수 있다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

이온성 계면활성제와, 상기 계면활성제의 상대 이온을 가지며 중합가능한 반응기를 갖는 유기 화합물을 반응시켜 수득된 단량체를 상기 계면활성제의 임계 미셀 농도 이상에서 가교제의 존재하에서 중합반응시켜 얻은 유기 고분자 겔.

【청구항 2】

제1항에 있어서,

상기 유기 화합물은 계면활성제의 친수성기에 결합되며, 계면활성제의 소수성기가 내부에 위치하고 상기 계면활성제의 친수성기에 결합된 유기 화합물이 외부에 위치하며, 상기 유기 화합물에 함유된 중합가능한 반응기가 가교제에 의해 중합되어 미셀 구조를 이루는 것을 특징으로 하는, 유기 고분자 겔.

【청구항 3】

제1항에 있어서,

이온성 계면활성제가 양이온성 계면활성제로서, 할로젠화 또는 에틸설페이트화 알킬트리메틸암모늄임을 특징으로 하는, 유기 고분자 겔.

【청구항 4】

제3항에 있어서,

알킬의 탄소수가 7 내지 40개임을 특징으로 하는, 유기 고분자 겔.

【청구항 5】

제3항에 있어서,

양이온성 계면활성제 및 유기 화합물로부터 합성된 상기 단량체가 알킬트리메틸암모늄 아크릴레이트, 알킬트리메틸암모늄 메타크릴레이트, 알킬트리메틸암모늄 비닐아세테이트, 알킬트리메틸암모늄 비닐벤조에이트, 알킬트리메틸암모늄 비닐포스포네이트, 알킬트리메틸암모늄 비닐설포네이트, 알킬트리메틸암모늄 비닐벤젠설포네이트, 알킬트리에틸암모늄 아크릴레이트, 알킬트리에틸암모늄 메타크릴레이트, 알킬트리에틸암모늄 비닐아세테이트, 알킬트리에틸암모늄 비닐벤조에이트, 알킬트리에틸암모늄 비닐포스포네이트, 알킬트리에틸암모늄 비닐설포네이트 및 알킬트리에틸암모늄 비닐벤젠설포네이트 중에서 선택된 것임을 특징으로 하는, 유기 고분자 겔.

【청구항 6】

제5항에 있어서,

상기 단량체가 데실트리메틸암모늄 아크릴레이트, 데실트리메틸암모늄 메타크릴레이트, 데실트리메틸암모늄 비닐아세테이트, 데실트리메틸암모늄 비닐벤조에이트, 데실트리메틸암모늄 비닐포스포네이트, 데실트리메틸암모늄 비닐설포네이트, 데실트리메틸암모늄 비닐벤젠설포네이트, 데실트리에틸암모늄 메타크릴레이트, 데실트리에틸암모늄 비닐아세테이트, 데실트리에틸암모늄 비닐벤조에이트, 데실트리에틸암모늄 비닐포스포네이트, 데실트리에틸암모늄 비닐설포네이트, 데실트리에틸암모늄 비닐벤젠설포네이트, 세틸트리메틸암모늄 아크릴레이트, 세틸트리메틸암모늄 메타크릴레이트, 세틸트리메틸암모늄 비닐아세테이트, 세틸트리메틸암모늄 비닐벤조에이트, 세틸트리메틸암모늄 비닐포스포네이트,

세틸트리메틸암모늄 비닐설포네이트, 세틸트리메틸암모늄 비닐벤젠설포네이트, 세틸트리에틸암모늄 아크릴레이트, 세틸트리에틸암모늄 메타크릴레이트, 세틸트리에틸암모늄 비닐아세테이트, 세틸트리에틸암모늄 비닐벤조에이트, 세틸트리에틸암모늄 비닐포스포네이트, 세틸트리에틸암모늄 비닐설포네이트 및 세틸트리에틸암모늄 비닐벤젠설포네이트 중에서 선택된 것임을 특징으로 하는, 유기 고분자 겔.

【청구항 7】

제1항에 있어서,

이온성 계면활성제가 음이온성 계면활성제로서, -COO^- , -SO_3^- , -OSO_3^{-2} 및 -PO_3^{-2} 중에서 선택된 음이온을 포함함을 특징으로 하는, 유기 고분자 겔.

【청구항 8】

제7항에 있어서,

음이온성 계면활성제 및 유기 화합물로부터 합성된 상기 단량체가 비닐피리디늄 알킬카르복실레이트, 비닐피리디늄 알킬벤조에이트, 비닐피리디늄 알킬설포네이트, 비닐피리디늄 벤젠설포네이트, 비닐피리디늄 알킬포스포네이트, 알릴트리메틸암모늄 알킬카르복실레이트, 알릴트리에틸암모늄 알킬카르복실레이트, 알릴트리메틸암모늄 알킬설포네이트, 알릴트리메틸암모늄 알킬포스포네이트 및 알릴트리에틸암모늄 알킬포스포네이트 중에서 선택된 것임을 특징으로 하는, 유기 고분자 겔.

【청구항 9】

제8항에 있어서,

알킬의 탄소수가 7 내지 40개임을 특징으로 하는, 유기 고분자 겔.

【청구항 10】

제1항에 있어서,

중합가능한 반응기를 갖는 유기 화합물에 함유된 상기 반응기가 비닐기 또는 에톡시기임을 특징으로 하는, 유기 고분자 겔.

【청구항 11】

제1항에 있어서,

가교제가 이중결합을 2개 이상 갖는 화합물임을 특징으로 하는, 유기 고분자 겔.

【청구항 12】

제11항에 있어서,

이중결합을 2개 이상 갖는 상기 가교제가, 메틸렌비스아크릴아미드, 디비닐벤젠, 트리메틸올프로판 에톡실레이트(1/3EO/OH) 메틸에테르 디아실레이트(TPE-1), 트리메틸올프로판 에톡실레이트(7/3EO/OH) 메틸에테르 디아실레이트(TPE-7), 트리메틸올프로판 에톡실레이트(14/3EO/OH) 메틸에테르 디아실레이트(TPE-14) 및 이들의 혼합물 중에서 선택된 것임을 특징으로 하는, 유기 고분자 겔.

【청구항 13】

제1항에 있어서,

가교제가 상기 단량체 1 몰당 0.01 내지 5 몰의 함량으로 첨가됨을 특징으로 하는, 유기 고분자 겔.

【청구항 14】

제1항에 있어서,

중합 공정이 상온 내지 100℃에서 2 내지 12시간 동안 수행되어 제조됨을 특징으로 하는, 유기 고분자 겔.

【청구항 15】

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항의 유기 고분자 겔을 이용하여 이온성 또는 수용성 물질이 함유된 용액으로부터 상기 이온성 또는 수용성 물질을 흡수하고, 흡수된 상기 물질을 상기 유기 고분자 겔로부터 분리하는 방법.

【청구항 16】

제15항에 있어서,

이온성 물질이 메틸오렌지, 메틸레드, 메틸그린, 로다민 B 및 메틸바이올렛 중에서 선택된 염료임을 특징으로 하는 방법.

【청구항 17】

제15항에 있어서,

수용성 물질이 브로모크레졸 퍼플 및 페놀레드 중에서 선택된 것임을 특징으로 하는 방법.

【청구항 18】

계면활성제 및 상기 계면활성제와 축합가능한 반응기를 갖는 무기 화합물을 상기 계면활성제의 임계 미셀 농도 이상에서 축중합 반응시켜 얻은 무기 고분자 겔.

【청구항 19】

제18항에 있어서,

계면활성제가 양이온성 계면활성제로서, 할로겐화 또는 에틸설페이트화 알킬트리메틸암모늄임을 특징으로 하는, 무기 고분자 겔.

【청구항 20】

제19항에 있어서,

알킬의 탄소수가 7 내지 40개임을 특징으로 하는, 무기 고분자 겔.

【청구항 21】

제18항에 있어서,

계면활성제가 음이온성 계면활성제로서, -COO^- , -SO_3^- , -OSO_3^{-2} 및 -PO_3^{-2} 중에서 선택된 음이온을 포함함을 특징으로 하는, 무기 고분자 겔.

【청구항 22】

제18항에 있어서,

축합가능한 반응기를 갖는 무기 화합물이 테트라메틸오르토실리케이트, 테트라에틸오르토실리케이트, 티타늄 테트라에톡시드, 알루미늄 이소프로폭시드, 트리메틸보레이트, 클로로디메틸알킬실란 및 소듐실리케이트 중에서 선택된 것임을 특징으로 하는, 무기 고분자 겔.

【청구항 23】

제18항에 있어서,

축중합 공정이 0 내지 120℃에서 0.1 내지 100시간 동안 수행되어 제조됨을 특징으로 하는, 무기 고분자 겔.

【청구항 24】

제18항에 있어서,

무기 화합물 1몰에 대해 상기 계면활성제를 0.05 내지 0.5몰의 범위로 첨가함을 특징으로 하는, 무기 고분자 겔.

【청구항 25】

제18항 내지 제24항 중 어느 한 항의 무기 고분자 겔을 이용하여 이온성 또는 수용성 물질이 함유된 용액으로부터 상기 이온성 또는 수용성 물질을 흡수하고, 흡수된 상기 물질을 상기 무기 고분자 겔로부터 분리하는 방법.

【청구항 26】

제25항에 있어서,

이온성 물질이 메틸오렌지, 메틸레드, 메틸그린, 로다민 B 및 메틸바이올렛 중에서 선택된 염료임을 특징으로 하는 방법.

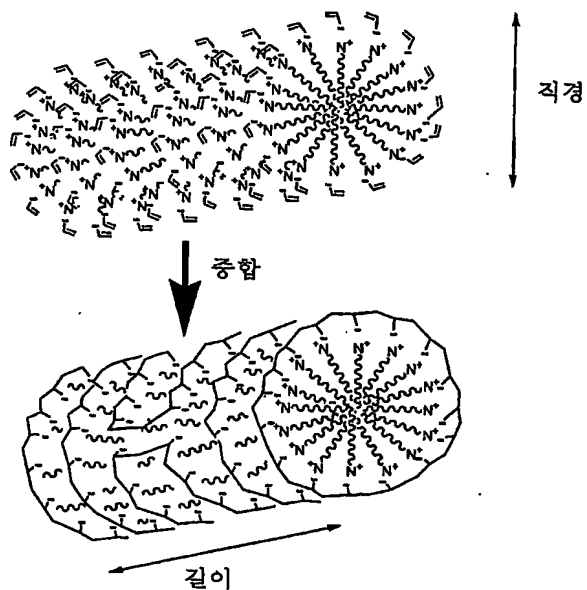
【청구항 27】

제25항에 있어서,

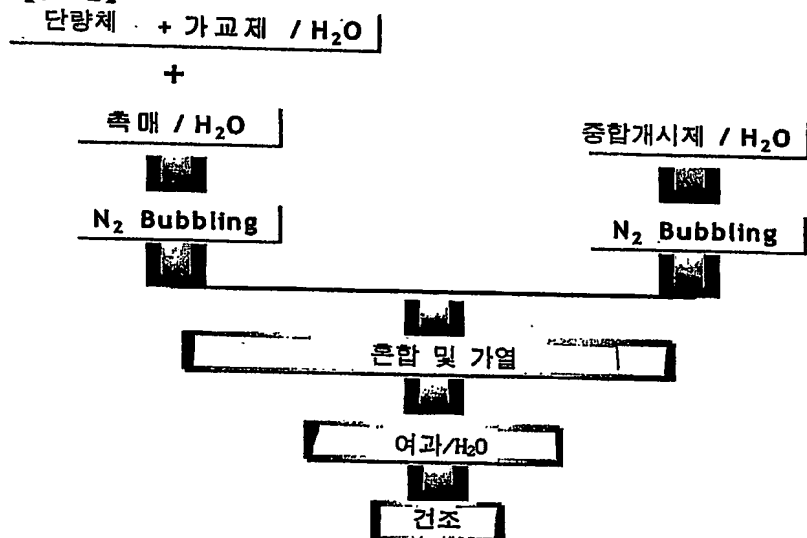
수용성 물질이 브로모크레졸 퍼플 및 페놀레드 중에서 선택된 것임을 특징으로 하는 방법.

【도면】

【도 1】



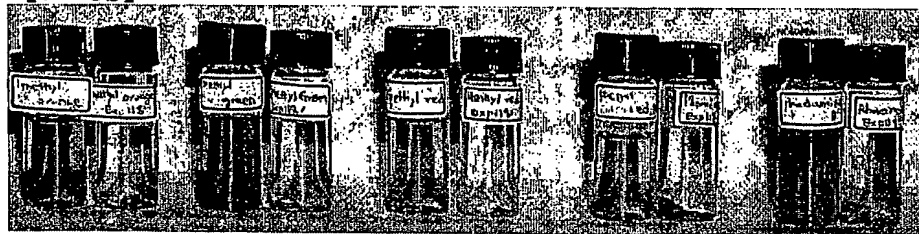
【도 2】



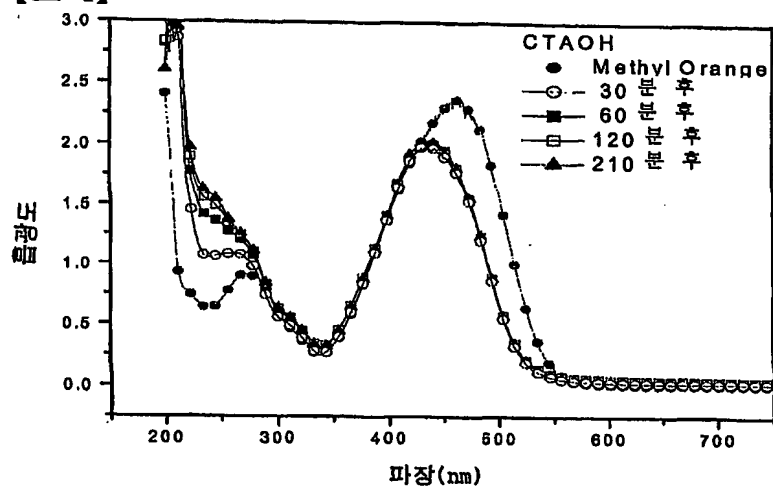
【도 3a】



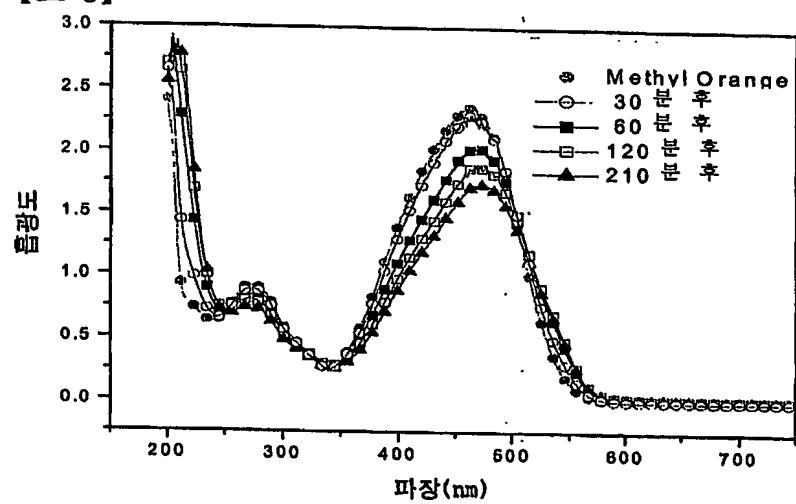
【도 3b】



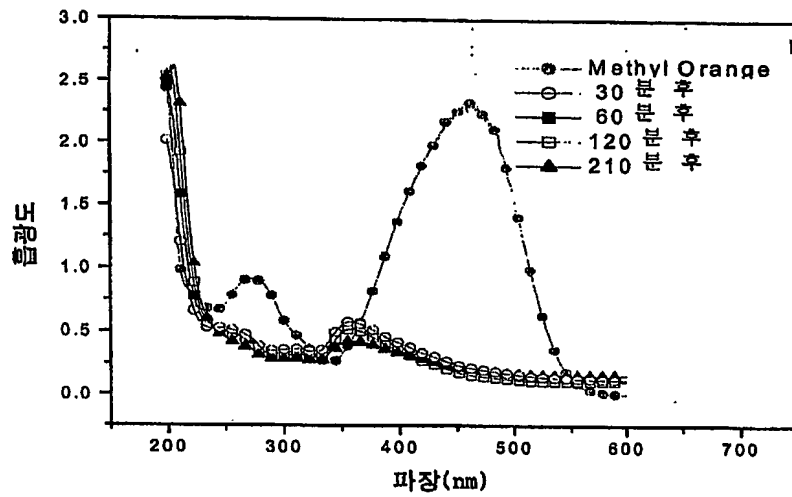
【도 4】



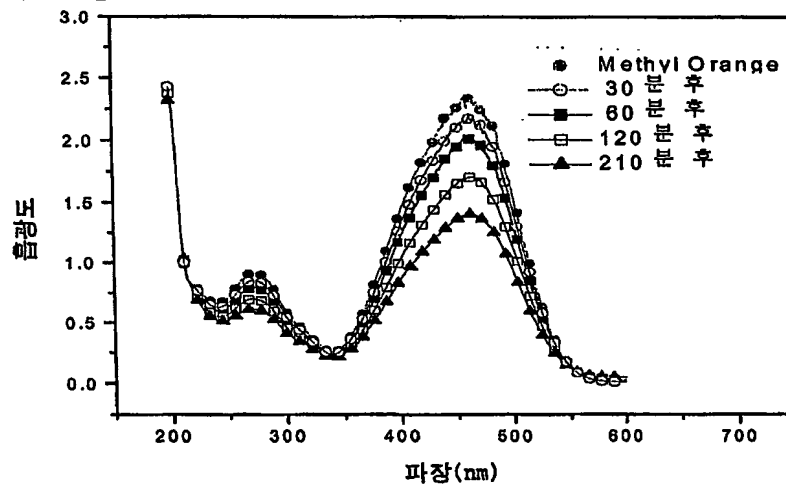
【도 5】



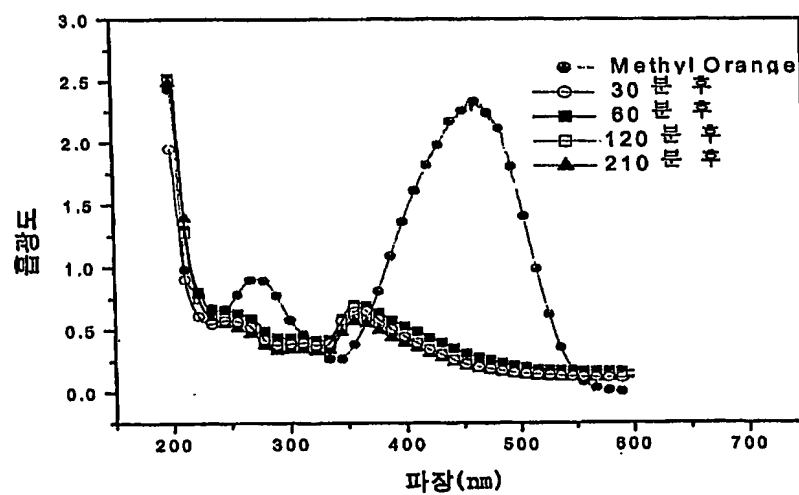
【도 6】



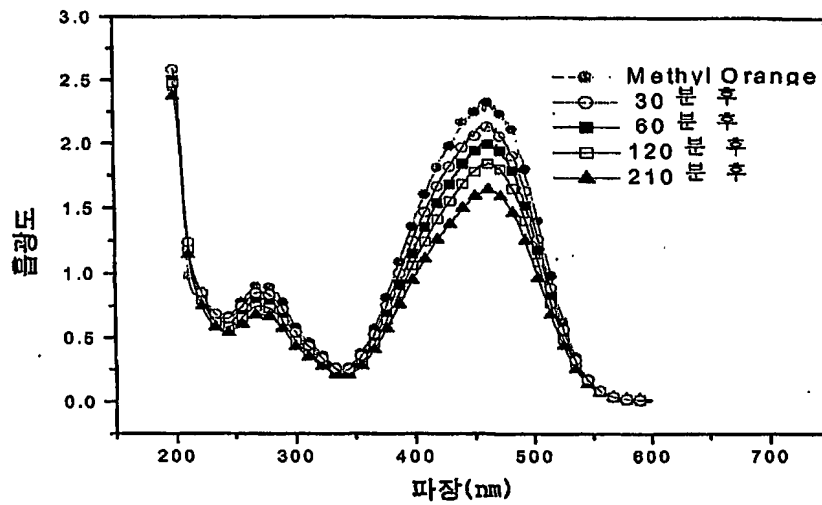
【도 7】



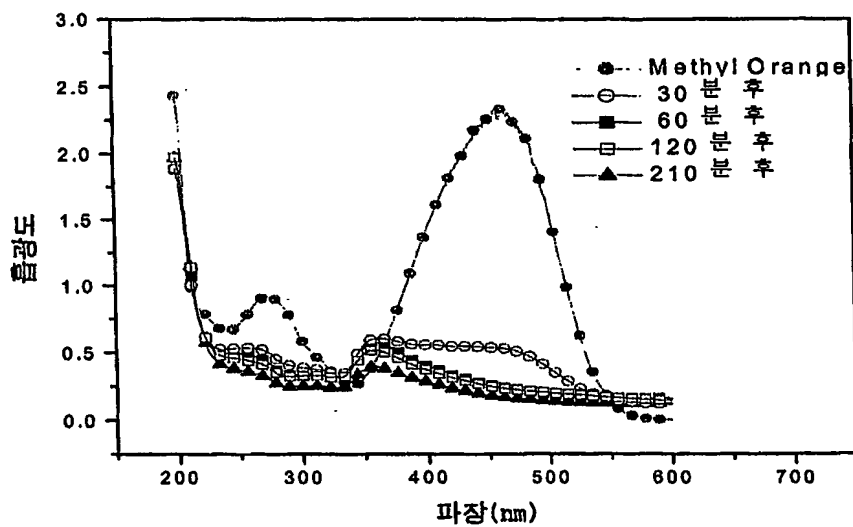
【도 8】



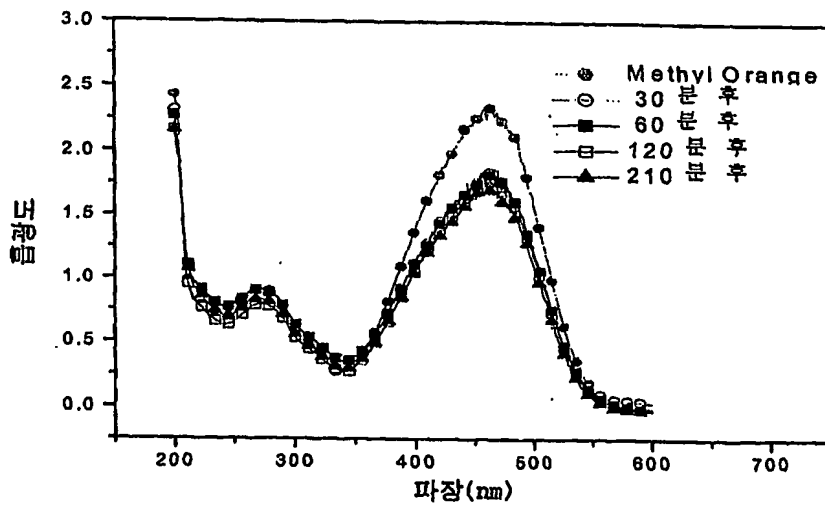
【도 9】



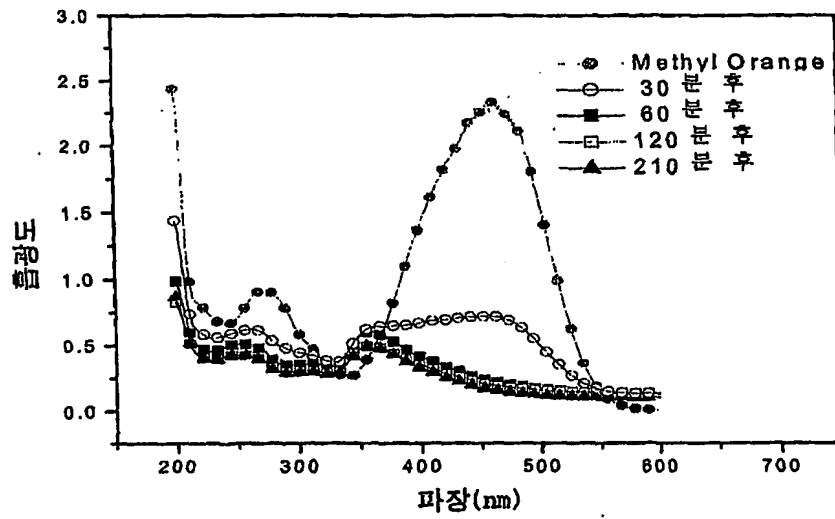
【도 10】



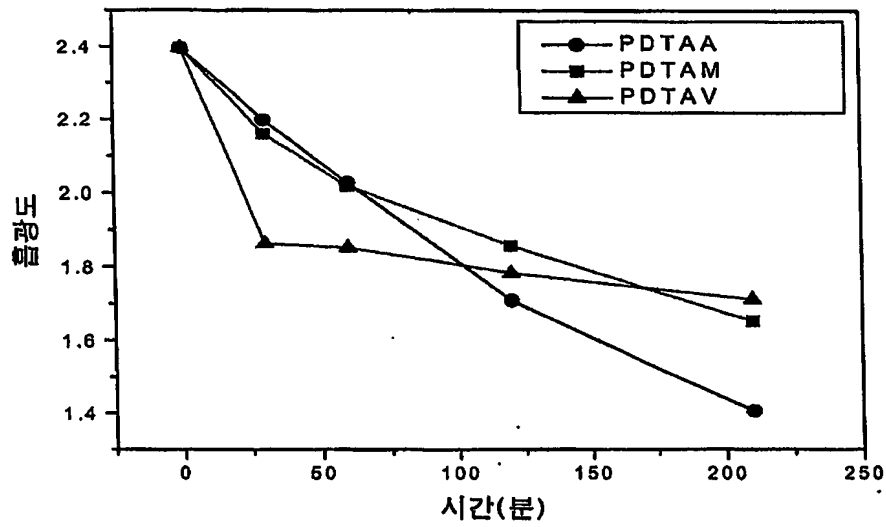
【도 11】



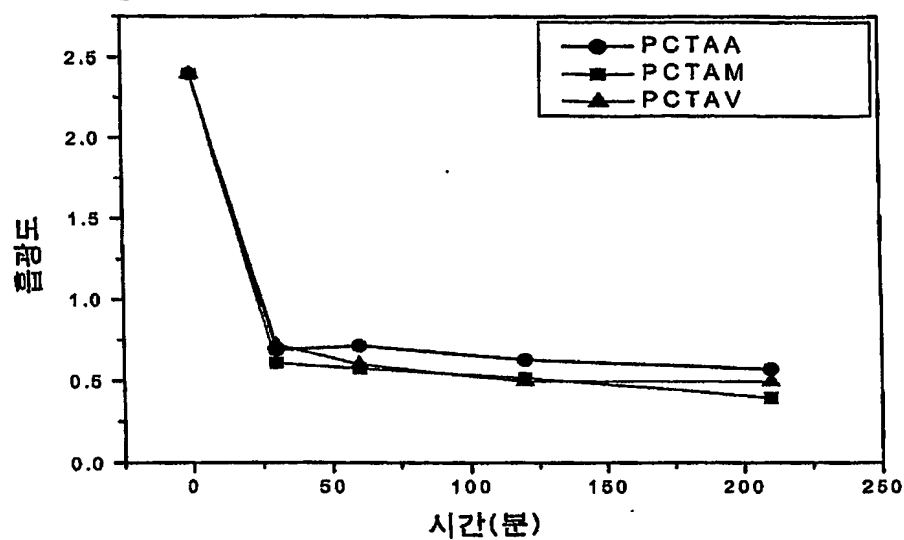
【도 12】



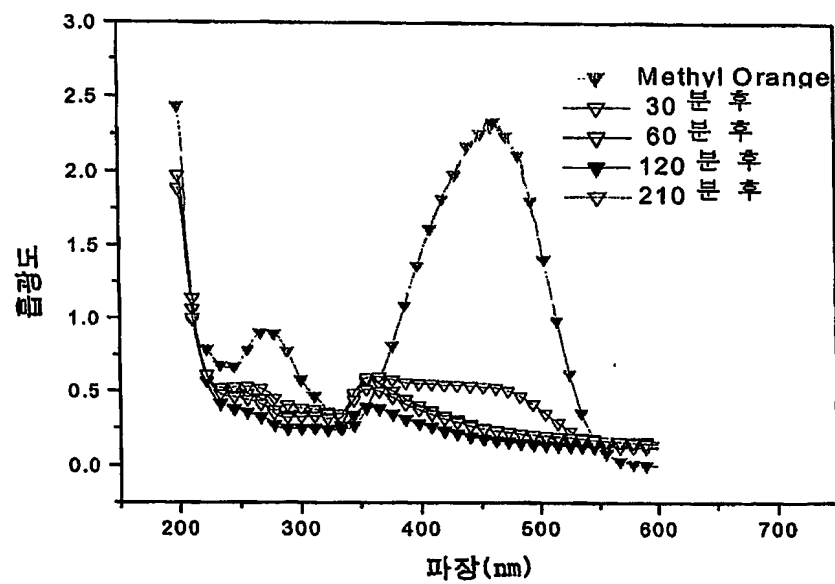
【도 13】



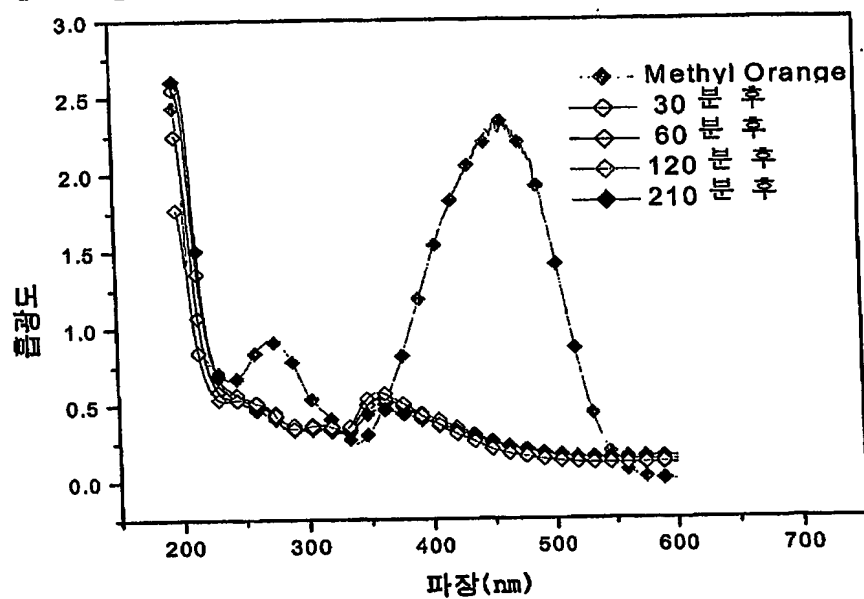
【도 14】



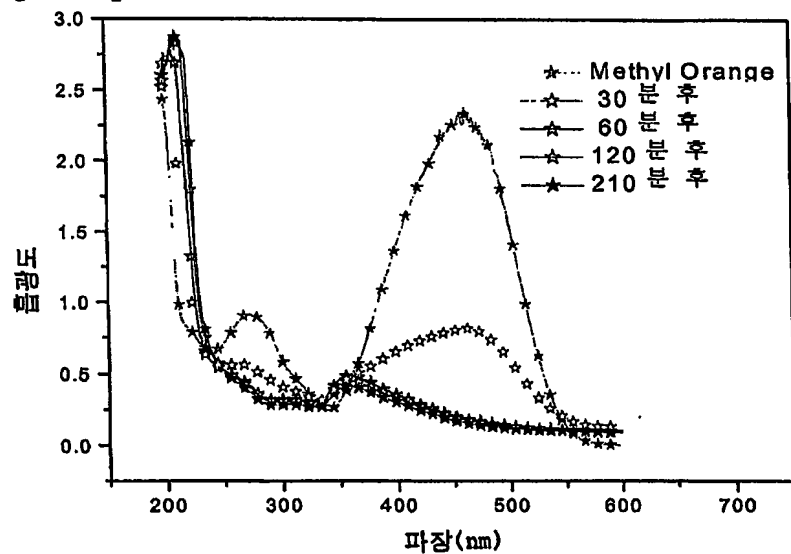
【도 15】



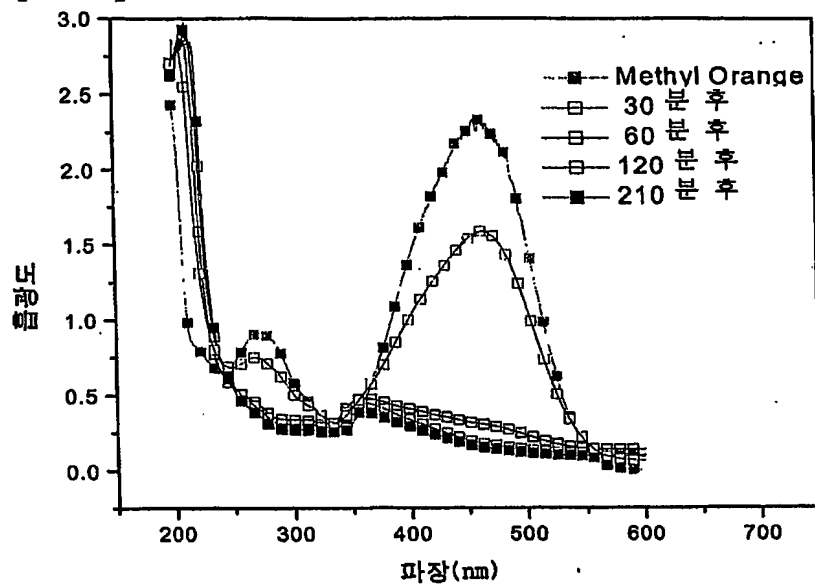
【도 16】



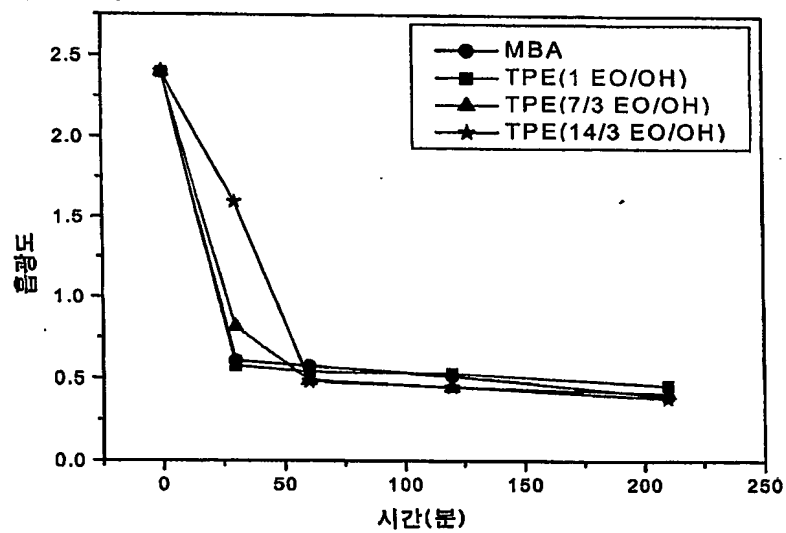
【도 17】



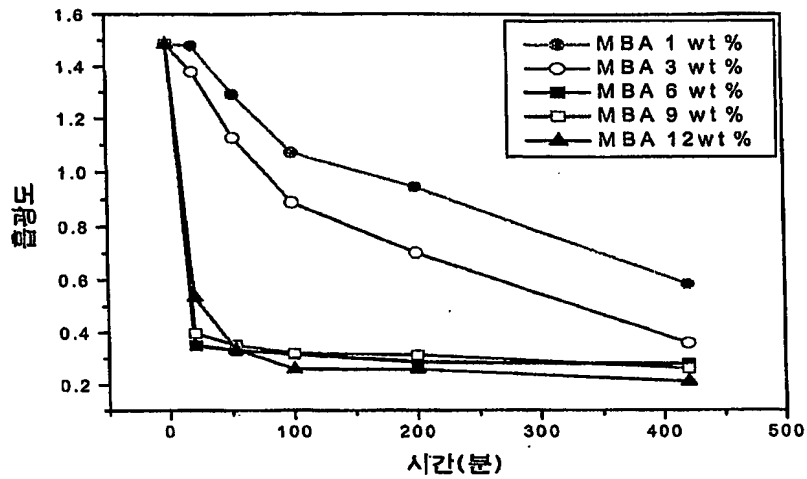
【도 18】



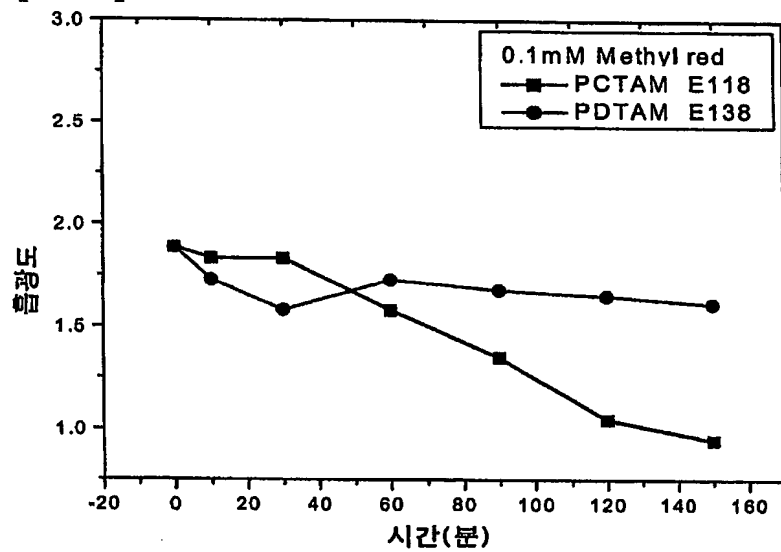
【도 19】



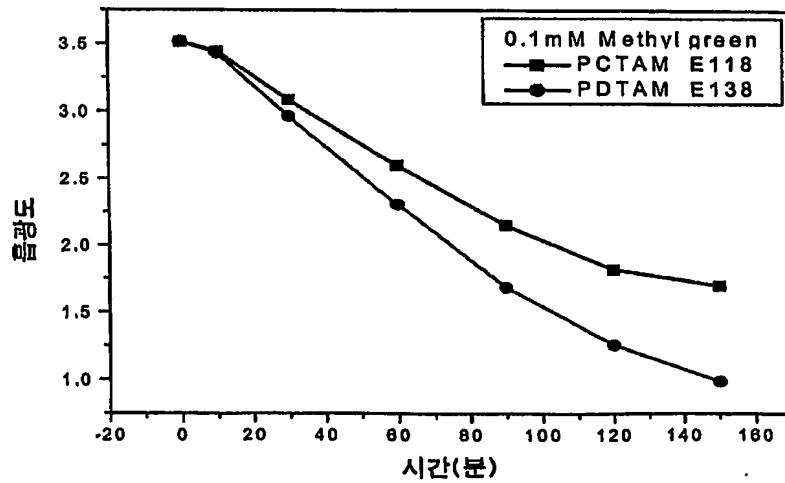
【도 20】



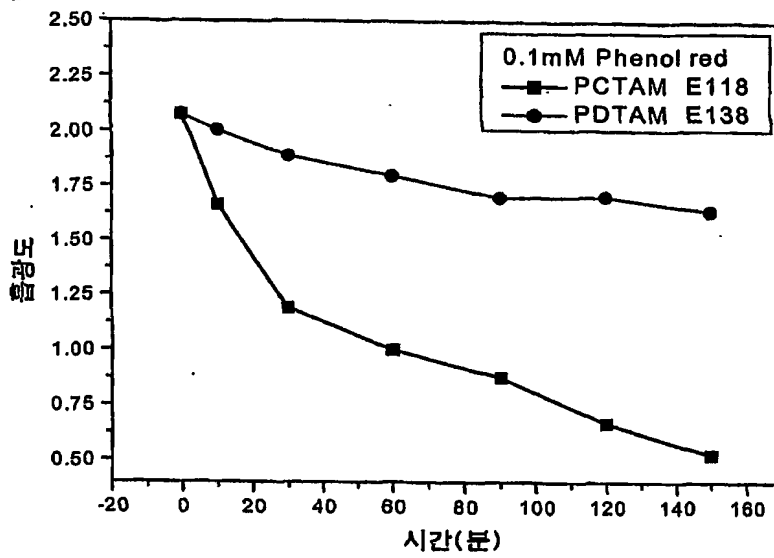
【도 21】



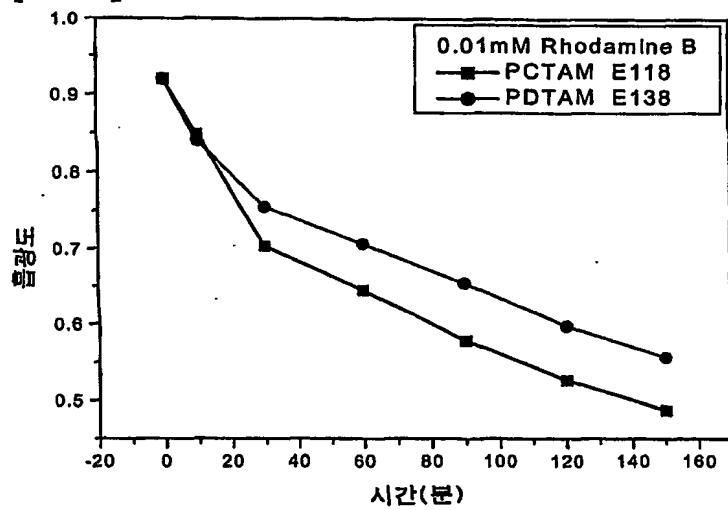
【도 22】



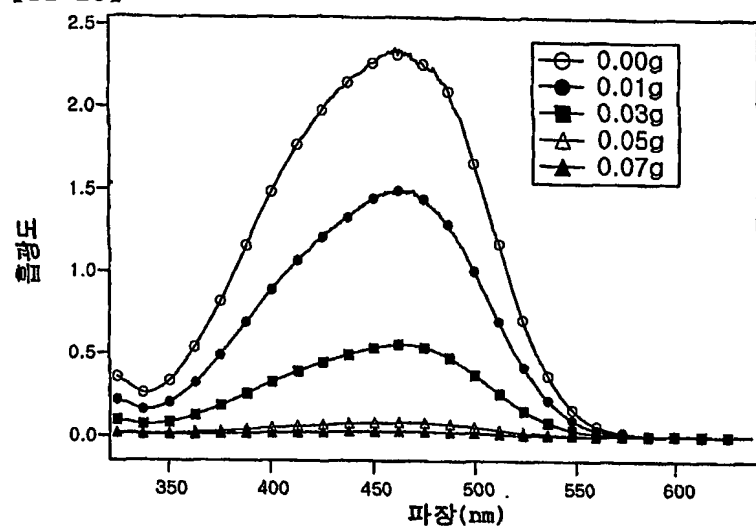
【도 23】



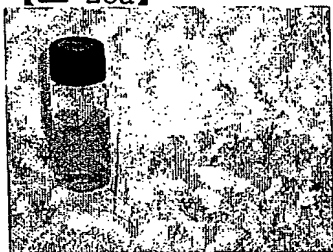
【도 24】



【도 25】



【도 26a】



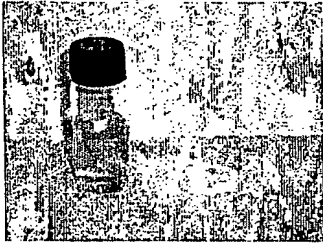
【도 26b】



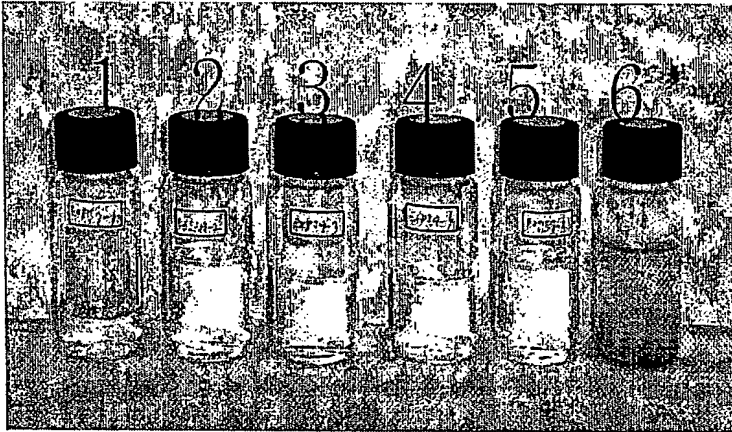
【도 26c】



【도 26d】



【도 27】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.